

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

DG

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 10/00, 4/646, 4/647		A1	(11) 国際公開番号 WO 92/01723																																							
		(43) 国際公開日 1992年2月6日 (08. 02. 1992)																																								
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00983 (22) 国際出願日 1991年7月24日 (24. 07. 91) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr><td>特願平 2/193904</td><td>1990年7月24日 (24. 07. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 2/202455</td><td>1990年8月1日 (01. 08. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 2/222582</td><td>1990年8月27日 (27. 08. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 2/262985</td><td>1990年10月2日 (02. 10. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 2/303791</td><td>1990年11月13日 (13. 11. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 2/303792</td><td>1990年11月13日 (13. 11. 90)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/17371</td><td>1991年2月8日 (08. 02. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/18531</td><td>1991年2月12日 (12. 02. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/19792</td><td>1991年2月13日 (13. 02. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/19793</td><td>1991年2月13日 (13. 02. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/27058</td><td>1991年2月21日 (21. 02. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/47851</td><td>1991年3月13日 (13. 03. 91)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平 3/47984</td><td>1991年3月13日 (13. 03. 91)</td><td>JP</td></tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)		特願平 2/193904	1990年7月24日 (24. 07. 90)	JP	特願平 2/202455	1990年8月1日 (01. 08. 90)	JP	特願平 2/222582	1990年8月27日 (27. 08. 90)	JP	特願平 2/262985	1990年10月2日 (02. 10. 90)	JP	特願平 2/303791	1990年11月13日 (13. 11. 90)	JP	特願平 2/303792	1990年11月13日 (13. 11. 90)	JP	特願平 3/17371	1991年2月8日 (08. 02. 91)	JP	特願平 3/18531	1991年2月12日 (12. 02. 91)	JP	特願平 3/19792	1991年2月13日 (13. 02. 91)	JP	特願平 3/19793	1991年2月13日 (13. 02. 91)	JP	特願平 3/27058	1991年2月21日 (21. 02. 91)	JP	特願平 3/47851	1991年3月13日 (13. 03. 91)	JP	特願平 3/47984	1991年3月13日 (13. 03. 91)	JP	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉本隆一 (SUGIMOTO, Ryuichi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市取石3-4-2-232 Osaka, (JP) 浅沼 正 (ASANUMA, Tadashi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市取石3-4-1-133 Osaka, (JP) 岩谷 勉 (IWATANI, Tutomu) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-7-4-444 Osaka, (JP) 竹内克己 (TAKEUCHI, Katsumi) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市加茂4-10-11 Osaka, (JP) 内田 治 (UCHIDA, Osamu) [JP/JP] 〒592 大阪府高石市綾園7-4-33 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	
特願平 2/193904	1990年7月24日 (24. 07. 90)	JP																																								
特願平 2/202455	1990年8月1日 (01. 08. 90)	JP																																								
特願平 2/222582	1990年8月27日 (27. 08. 90)	JP																																								
特願平 2/262985	1990年10月2日 (02. 10. 90)	JP																																								
特願平 2/303791	1990年11月13日 (13. 11. 90)	JP																																								
特願平 2/303792	1990年11月13日 (13. 11. 90)	JP																																								
特願平 3/17371	1991年2月8日 (08. 02. 91)	JP																																								
特願平 3/18531	1991年2月12日 (12. 02. 91)	JP																																								
特願平 3/19792	1991年2月13日 (13. 02. 91)	JP																																								
特願平 3/19793	1991年2月13日 (13. 02. 91)	JP																																								
特願平 3/27058	1991年2月21日 (21. 02. 91)	JP																																								
特願平 3/47851	1991年3月13日 (13. 03. 91)	JP																																								
特願平 3/47984	1991年3月13日 (13. 03. 91)	JP																																								

(54) Title : CATALYST FOR α -OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF POLY- α -OLEFIN THEREWITH(54) 発明の名称 α -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- α -オレフィンの製造方法

(57) Abstract

A process for polymerizing α -olefin by using a catalytic system prepared by bringing a reaction product of a halogenated metallocene compound with an organometallic compound into contact with a compound which forms a stable anion when reacted with the reaction product. A polyolefin can be obtained at a high catalytic activity by using an inexpensive catalyst by this process.

(57) 要約

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物を更にハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定アニオンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする α -オレフィンの重合方法である。

本発明の方法を実施することにより安価な触媒を用いて、触媒当たり高活性でポリオレフィンを得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を網定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB パルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モロコシ
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
US 米国

- 1 -

明 細 書

α -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- α -オレフィンの製造方法

技 術 分 野

5 本発明は α -オレフィンの重合触媒及びそれを用いたポリ- α -オレフィンの製造方法に関する。詳しくは、ハロゲン化メタロセン化合物を用いた新規な触媒系と、その触媒を用いて触媒単位量当り高活性でポリ- α -オレフィンを製造する方法に関する。

10

背 景 技 術

オレフィンの重合触媒として、共役 π 電子を有する基、特にシクロペンタジエンおよびその誘導体を配位子として有するメタロセン化合物と、トリアルキルアルミニウムと水の反応で得られるアルキルアルミノキサンとを組合せたものが知られている。例えば、特開
15 昭58-19309にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドと、メチルアルミノキサンを触媒とするオレフィンの重合方法が開示されている。また特開昭61-130314, 特開昭61-2640
20 10, 特開平1-301704および特開平2-41303にはアイソタクチックポリ- α -オレフィンもしくはシンジオタクチックポリ- α -オレフィンの製造方法及びこれらの立体規則性ポリ- α -オレフィンを製造するための重合触媒が開示されているが、開示

- 2 -

されている触媒系はいずれもアルミノキサンを助触媒とするものである。

一方、従来からアルミノキサンを使用しない均一系チーグラータ触媒の研究も行われており、この触媒は活性は低いものの、オレフィンについて重合活性を有していることが知られている。この触媒の活性種はカチオン性メタロセン化合物あるいはイオンペア形のメタロセン錯体であると考えられている。

最近では、シクロペンタジエンまたはその誘導体を配位子として有する単離されたカチオン性メタロセン化合物が、助触媒としてのメチルアルミノキサンが共存しなくとも、単独でオレフィンについて重合活性を有することが報告されている。

例えば、R. F. JORDAN等はJ. Am. Chem. Soc., 1986年108 巻7410～7411頁にテトラフェニルボランをアニオンとして有し、2つのシクロペンタジエニル基とメチル基を配位子として有するジルコニウムカチオン錯体が、テトラヒドロフランのようなドナーを配位子とすることにより単離され、単離された錯体が塩化メチレン中でエチレンの重合活性を示す事を報告している。

また、Turner等はJ. Am. Chem. Soc., 1989年111 巻2728～2729頁、特表平1-501950および特表平1-502036にプロトンと反応することができる最低一つの置換基を含むシクロペンタジエニル基もし

くはその誘導体を配位子として有する金属化合物と、
プロトンを与えることができるカチオンを有する安定
アニオンを供与する化合物とから形成されるイオンペ
ア型メタロセン錯体がオレフィンについて重合活
5 性を有する事を報告している。更に、Zambelli等は
Macromolecules, 1989年22巻2186-2189 頁にシクロペ
ンタジエニル基の誘導体を配位子として有するジルコ
ニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロ
ジメチルアルミニウムを組合せた触媒によりプロピレ
10 ンが重合してアイソタクチックポリプロピレンが得ら
れることを報告しており、この場合も活性種はイオン
ペア型メタロセン化合物と考えられている。

さらにMarks等はLangmuir, 1988年4巻5号1212-
1214頁に、シクロペンタジエニル誘導体を配位子とし
15 て有するジメチルジルコニウム錯体を、1000℃前
後で熱処理して完全に脱水したアルミナ上に担持した
触媒がエチレンについて重合活性を示す事を報告して
いる。この触媒系もカチオン性メタロセン化合物とな
っているものと考えられている。しかし、この方法で
20 は、エチレンに関する記述は見られるが、 α -オレフ
インに関する記述はなされていない。

特開昭58-19309等の開示されているメタロ
セン化合物とアルキルアルミノキサンとの組合せ触媒
によるオレフィンの重合方法は遷移金属単位当たりの

重合活性が高いという特徴がある。しかしこれらの方法ではメタロセン化合物単位当たりの重合活性は高いものの高価なアルミノキサンを大量に使用するため、アルミノキサン単位当たりの重合活性はあまり大きくない。そのため重合体の生産コストが高くなるという問題があり、さらに重合後の生成重合体からアルミノキサンを除去することがたいへん困難で、ポリマー中に触媒残渣が多量に残るという問題があった。

一方、R.F. JORDAN等およびTURNER等の方法ではアルキルアルミノキサンを使用せず、カチオン性のジルコニウム錯体を触媒としているので上記したアルキルアルミノキサンに関する問題はなくなるが、これらの触媒系はアルキルアルミノキサンを使用する触媒系に較べるとオレフィンについての重合活性が非常に小さく、しかも炭素原子数3以上の α -オレフィンを重合させることができないものも多い。さらにこれらの方法ではジクロロ錯体をメチルリチウムやメチルグリニャール試薬などの高価なアルキル化試薬を用いてアルキル化することによって得られるジメチル錯体等を用いる必要があり、かつアルキル化の収量の点でも問題があって、従って触媒の生産コストが高くなるという問題があった。さらにこれらのアルキル化されたメタロセン化合物は不安定で、特に炭化水素溶媒などに溶解した溶液中では、極微量の水分や酸素等の不純物あ

るいは光によって容易に分解してしまうので溶液としての保存が困難で、重合を行なうたびにメタロセン溶液を調製する必要がある。また重合時にモノマーや溶媒中に含まれる不純物を極力少なくしなければならない。

5 い。チーグラ－系の触媒を用いてオレフィンを重合させる場合、有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物でモノマーおよび／または溶媒を処理することによりこれらに含まれている不純物を除去することも可能である。この方法をこれらイオンペアー系触媒

10 を用いる場合に応用することは可能であり、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーおよび／または溶媒を用いると、オレフィンについての重合活性がこれらの触媒でもある程度向上するが、それでもアルキルアルミノキサンを助触媒として用いる組合せ触媒系と

15 比較すると活性が劣る。またZambelli等の方法は前述のとおりトリメチルアルミニウムと弗化ジメチルアルミニウムとジルコニウム錯体よりなる触媒系でプロピレンを重合させてアイソタクチックポリプロピレンを得る方法で、高価なアルミノキサンやジメチル錯体を用いてはいない。

20 しかしながら、弗素含有有機金属化合物を用いており、また重合活性がきわめて小さい。塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素を反応溶媒として用いることによりその重合活性はやや向上するがそれでもまだ低く、かつハロゲン化炭化水素は毒性があ

るので好ましい溶媒とは言えない。

発 明 の 開 示

本発明者らは上記諸問題を解決してアルキルアルミノキサンを使用しないでしかも高活性で α -オレフィン
5 ンを重合させることのできる安定な触媒系について鋭意探索して本発明を完成した。即ち本発明は、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物と反応して安定アニオン
10 ンとなる化合物と接触させてなる触媒系を用いることを特徴とする α -オレフィンの重合方法である。

図面の簡単な説明

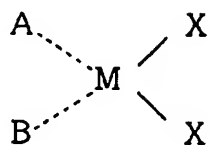
第1図はイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのプロトン
15 NMRスペクトルである。第2図はイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルであり、第2図において、(a)は全体図、(b)は部分拡大
20 図である。第3図はイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して10分後に測定したプロトンNMRスペクトルである。第4図はイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）

ジルコニウムジクロリドとトリメチルアルミニウムを混合して 240 時間放置した後に測定したプロトン NMR スペクトルである。第 5 図はイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジメチル錯体のプロトン NMR スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

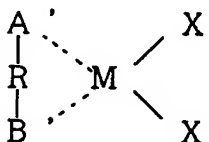
本発明で用いる触媒系のハロゲン化メタロセン化合物は下記式 (I) または (II) で表わされる化合物が例示される。

10



(I)

15

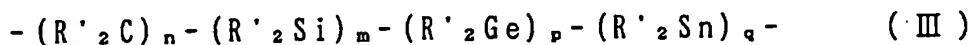


(II)

式中、A および B または A' および B' は互いに同じか異なるもので、中心原子に配位した不飽和炭化水素残基を、R は側鎖を有してもよい 2 価の直鎖状飽和炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されている残基を、M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を、そして X はハロゲン原子を表す。

A、B、A' または B' で表される不飽和炭化水素残基としては炭素原子数 5 ないし 50 の単環、あるいは多環の共役 π 電子を有する基が例示でき、具体的にはシクロペンタジエニルもしくはその一部または全部の水素が炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基で置換したもの（ここで炭化水素残基はその末端が再びそのシクロペンタジエン環に結合した構造であっても良く、また炭化水素残基の炭素原子の一部が周期律表第 14 族の原子で置き換えられた置換基や、ハロゲンでも良い）、あるいはインデニル、フルオレニルなどの多環芳香族炭化水素残基もしくはその水素の一部または全部が炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基で置換したものなどが例示される。

R で表される 2 価の基としては下記式 (III) で表されるメチレン基またはそのメチレン基の炭素原子の一部または全部が珪素原子、ゲルマニウム原子、もしくは錫原子で置換されたシリレン基、ゲルミレン基、スタニレン基となっているものが例示される。



(式中 R' は水素原子または炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を表しそれぞれの R' は同じでも異なっていて良く、n、m、p、q は 0 ないし 4 の整数でかつ式 $1 \leq n + m + p + q \leq 4$ を満足させる整数を表す。)

また、Xは弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

一般式 (I) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

- 5 ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
ライド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
ニウムジクロライド、ビス (1, 2-ジメチルシクロ
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス
 (1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
10 ウムジクロライド、ビス (1, 2, 3-トリメチルシ
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビ
ス (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)
ジルコニウムジクロライド、ビス (1, 2, 3, 4-
テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
15 クロライド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエ
ニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (エチルシクロ
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス
 (1, 2-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
ウムジクロライド、ビス (1, 3-ジエチルシクロペ
20 ンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (イ
ソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
ロライド、ビス (フェニルプロピルシクロペンタジエ
ニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (セーブチル
シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、

- ビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス
（４－メチル－１－インデニル）ジルコニウムジクロ
ライド、ビス（５－メチル－１－インデニル）ジルコ
ニウムジクロライド、ビス（６－メチル－１－インデ
5 ニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（７－メチル
－１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス
（５－メトキシ－１－インデニル）ジルコニウムジク
ロライド、ビス（２，３－ジメチル－１－インデニ
10 ル）ジルコニウムジクロライド、ビス（４，７－ジメ
チル－１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、
ビス（４，７－ジメトキシ－１－インデニル）ジルコ
ニウムジクロライド、ビス（フルオレニル）ジルコニ
ウムジクロライド、ビス（トリメチルシリルシクロペ
ンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（ト
15 リメチルゲルミルシクロペンタジエニル）ジルコニウ
ムジクロライド、ビス（トリメチル錫シクロペンタジ
エニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリフル
オロメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジク
ロライド、（シクロペンタジエニル）（メチルシクロ
20 ペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、（シク
ロペンタジエニル）（ジメチルシクロペンタジエニ
ル）ジルコニウムジクロライド、（シクロペンタジエ
ニル）（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニ
ウムジクロライド、（シクロペンタジエニル）（テト

ラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
ライド、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシ
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、
(シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエ
5 ニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジ
エニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
ウムジクロライド、(シクロペンタジエニル) (トリ
エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロラ
イド、(シクロペンタジエニル) (テトラエチルシク
10 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、(シ
クロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジ
エニル) ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタ
ジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライ
ド、(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブ
15 チルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(シ
クロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル)
ジルコニウムジクロライド、(シクロペンタジエニ
ル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジク
ロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (セ-ブ
20 チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライ
ド、(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニ
ル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペン
タジエニル) (2, 7-ジ-セ-ブチルフルオレニ
ル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペン

- タジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(メチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジメチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(エチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-セ-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、(ジエチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウ

ムジクロライド。

また、ジルコニウム原子の代りにチタニウム原子またはハフニウム原子に変えた錯体、さらに塩素原子の代りに臭素原子、フッ素原子または沃素原子に変えた
5 錯体が挙げられる。

また一般式 (II) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム
10 ムジクロライド、エチレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、
15 エチレンビス (2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコ
20 ニウムジクロライド、エチレンビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライ

- ド、エチレンビス（イソプロピルシクロペンタジエニ
ル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フェ
ニルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジ
クロライド、エチレンビス（ヒューブチルシクロペンタ
5 ジエニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス
（インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン
ビス（4-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジ
クロライド、エチレンビス（5-メチル-1-インデ
ニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（6
10 -メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライ
ド、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ジ
ルコニウムジクロライド、エチレンビス（5-メトキシ
-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド、エ
チレンビス（2, 3-ジメチル-1-インデニル）ジ
15 ルコニウムジクロライド、エチレンビス（4, 7-ジ
メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロライ
ド、エチレンビス（4, 7-ジメトキシ-1-インデ
ニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フル
オレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビ
20 ス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニ
ル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（フル
オレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（シ
クロペンタジエニル）（メチルシクロペンタジエニ
ル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（シクロペ

ンタジエニル) (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジクロルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウム

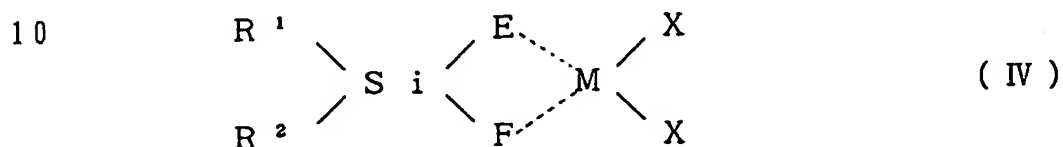
- ジクロライド、エチレン（シクロペンタジエニル）
（４－メトキシフルオレニル）ジルコニウムジクロラ
イド、エチレン（メチルシクロペンタジエニル）（セ
ーブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロ
5 ライド、エチレン（メチルシクロペンタジエニル）
（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレ
ン（メチルシクロペンタジエニル）（２，７－ジ－セ
ーブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、
エチレン（メチルシクロペンタジエニル）（オクタヒ
10 ドロフルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチ
レン（メチルシクロペンタジエニル）（４－メトキシ
フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン
（ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）
ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチルシク
15 ロペンタジエニル）（２，７－ジ－セーブチルフルオ
レニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメ
チルシクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレ
ニル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（ジメチ
ルシクロペンタジエニル）（４－メトキシフルオレニ
20 ル）ジルコニウムジクロライド、エチレン（エチルシ
クロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウム
ジクロライド、エチレン（エチルシクロペンタジエニ
ル）（２，７－ジ－セーブチルフルオレニル）ジルコ
ニウムジクロライド、エチレン（エチルシクロペンタ

- ジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (エチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (4-メトキシフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (4, 5-メチレンフェナントレン) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリメチル錫シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド。

このほかに架橋部分エチレン基の代りにイソプロピリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、1, 4-シクロペンタン-2-イリデン基、

1, 4-シクロヘキサノ-ジ-インデン基、ジメチル
 ゲルミレン基、ジメチルスタニレン基等が結合した2
 価の基が挙げられる。またジルコニウム原子の代りに
 チタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さ
 らにクロライドの代りにブロマイド、ヨウダイド、フ
 ルオライドに変えた錯体が挙げられる。

本発明で用いるハロゲン化メタロセン化合物とし
 て、さらに下記式(IV)で表される化合物が例示され
 る。



式中、EおよびFは炭素原子数1～10の炭化水素
 残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として
 有する2置換または3置換シクロペンタジエニル基を
 示し、R¹およびR²は2つのシクロペンタジエニル
 基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異
 なる水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素残
 基を、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフ
 ニウム原子を、そしてXはハロゲン原子を表す。

EおよびFとしてはシクロペンタジエニル基の一部
 の水素が炭素原子数1～10の炭化水素残基、シリル
 基あるいはハロゲン原子と置き換わった2置換または
 3置換シクロペンタジエニル基が例示される。

R¹ および R² は 2 つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した置換基であり、水素原子またはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル等の炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基であり、これらは互いに同じかあるいは異なるものであってもよい。

また、X は弗素、塩素、臭素または沃素原子が例示される。

10 一般式 (IV) で表されるハロゲン化メタロセン化合物の具体的な例を挙げれば次のようなものがある。

ジメチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジ-*n*-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (3-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4

- ー ジフェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
クロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリ
リエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
ライド、ジメチルシリレンビス (3-イソプロピルシ
5 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジ
メチルシリレンビス (3-フェニルプロピルシクロペ
ンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチル
シリレンビス (3-tert-ブチルシクロペンタジエニ
ル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン
10 (メチルシクロペンタジエニル) (2, 4-ジメチル
シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル)
(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジ
ルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4
15 -ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリ
メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
ライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル)
(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム
ジクロライド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチル
20 シクロペンタジエニル) (3-エチルシクロペンタジ
エニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレ
ン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (2,
4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
クロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタ

- ジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (テ-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等が挙げられ、この他にジメチレンシリレン基の代りにメチルフェニルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、エチルフェニルシリレン基、ジブロピルシリレン基、ジベンジルシリレン基等が結合したものが挙げられる。またジルコニウム原子の代わりにチタニウム原子及びハフニウム原子に変えた錯体、さらにクロライドの代わりにブロマイド、ヨーダイド、フルオライドに変えた錯体が挙げられる。
- 15 ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物は周期律表第1族、2族、12族および13族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリアルなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なってもよいが、そのうち少なくとも1つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合物、
- 20

上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。中でも炭素原子数が2以上のアルキル残基が少なくとも1個結合したアルキルアルミニウム化合物が好適に用いられる。

金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソプレニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプロポキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロラ

イド、エチルアルミニウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

また、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子がマグネシウムであるものについて好ましい有金属化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理する方法としては特に制限はなく、両者を単に混合するだけでよい。通常ハロゲン化メタロセン化合物は固体であり、有機金属化合物は液状または固体が多いので炭化水素溶媒中で処理するのが好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物等が例示される。

ハロゲン化メタロセン化合物のこれらの炭化水素溶媒に対する溶解度は通常非常に低い、有機金属化合物を加えて処理すると、接触反応によって生成するハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物との反応物は炭化水素溶媒に易溶であり、非常に高濃度でも均一溶液となる。さらに好ましいことにはこのようにして得られたハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物が該炭化水素溶媒中で光や熱あるいは少量の不純物に対して非常に安定であることが見いだされた。炭化水素溶媒中の該反応生成物は、ハロゲン化メタロセン化合物をアルキル化試薬でアルキル化して得られるアルキルメタロセン化合物が炭化水素溶媒中で不安定であるのに反して、きわめて安定で、長期間保存しておいてもメタロセン化合物が分解して不溶物が生成したり、またオレフィンの重合触媒として用いても活性が低下したり不活性になってしまう様なことがないので溶液として長期間の保存を行うことが可能である。この反応で生成する反応物の性質は今の所明白にはなっていないが、単純にハロゲン化メタロセン化合物が有機金属化合物によってアルキル化されたアルキルメタロセン化合物が生成しているだけではないことは、上記した炭化水素溶媒中での安定性の違いからも明らかである。例えばハロゲン化メタロセン化合物であるジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロ

- リドと有機金属化合物であるトリエチルアルミニウム化合物との反応では10種類近くの生成物が生成することがKaminskyらによりLiebig's Ann. Chem. 1975年424-437頁に報告されている。また炭素数が2以上の
- 5 のアルキル基を有するジアルキルメタロセン化合物は室温では安定に保存することは出来ずに、分解して“ZIRCONOCENE”が生成することがE.NegishiらによりTetrahedron Lett., 1986年、27巻、2829頁に報告されている。このように本発明で用いるハロゲン化メタ
- 10 ロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物は、その構造はいまのところ明らかではないが、アルキルメタロセン化合物とは異なり、 α -オレフィンの重合触媒として用いた場合に非常に高活性の活性種となる。
- 15 また従来のアルキルメタロセン化合物を用いて α -オレフィンを重合させる場合にはメタロセン化合物を安定アニオンとなる化合物と接触させても触媒活性がすぐに始まらず1分から15分あるいはそれ以上の長さの誘導期間があり、その後急激に重合反応が始まる
- 20 ことが知られている。しかしながら本発明のようにハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものをを用いて α -オレフィンを重合させる場合にはそのような現象は観察されず、安定アニオンとなる化合物と接触させると同時に重合反応が始まる。このこ

とは本発明の活性種と、アルキルメタロセン化合物を用いた場合に形成される活性種が異なるためと考えられる。

ハロゲン化メタロセン化合物に対する有機金属化合物の使用割合としては1～1000モル倍、好ましくは2～500モル倍である。処理温度は特に限定されないが、通常は-20～100℃の温度で行うことが好ましい。またこれらの混合物を保存する時の温度も特に限定はされないが、同様に-20～100℃の温度で保存することが好ましい。

処理時間は特に限定する必要はなく、両者が溶液である場合には均一に混合し終わった時点で良く、不溶物が存在する場合には、それらが溶媒に溶け終わった後ならばいつでも使用できる。もちろん上述のように、そのまま使用時まで保存しておき、必要に応じて使用することも可能である。また、炭化水素溶媒中の反応物の濃度は前述のとおりかなり高濃度にしても安定なので特に限定する必要はないが、通常メタロセン化合物基準のモル濃度として、 10^{-7} ないし1モル/1、好ましくは 10^{-5} ～0.1モル/1である。

本発明で用いる、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる化合物は、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であ

り、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。このうちイオン性化合物は、下記式 (V) で表される。



Q はイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルフォニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。

- 10 さらににはそれ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンは特表平 1 - 5 0 1 9 5 0 等の開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけではなくプロトンを与えないカチオンでもよい。これらのカチ
- 15 オンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N - ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、
- 20 ム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウム、トリ (メチルフェニル) ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、ピリリ

ウム、また銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

- また、Yはイオン性化合物のアニオン成分であり、
- 5 ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的にはテトラ
- 10 フェニルホウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラ
- 15 キス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(tert-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェ
- 20 ニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3, 5-ジ(tert-

ブチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (ペンタフル
ルオロフェニル) ガリウム、テトラフェニルリン、テ
トラキス (ペンタフルオロフェニル) リン、テトラフ
ェニルヒ素、テトラキス (ペンタフルオロフェニル)
5 ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス (ペン
タフルオロフェニル) アンチモン、デカボレート、ウ
ンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロ
デカボレート等が挙げられる。

また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物と
10 して知られるもののうち、ハロゲン化メタロセン化合
物と有機金属化合物の反応物と反応して安定なアニオ
ンとなって重合活性種を形成するものであり、種々の
ハロゲン化金属化合物や、固体酸として知られている
金属酸化物等が挙げられる。具体的にはハロゲン化マ
15 グネシウムやルイス酸性無機酸化物等が例示される。

本発明において用いられるハロゲン化マグネシウム
化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウ
ム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩
化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩
20 化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイ
ドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、
塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムア
ルコキシド等少なくとも1つのハロゲン原子を分子内
に有するマグネシウム化合物が挙げられる。

ハロゲン化マグネシウム化合物は表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用することができ、通常工業的に入手可能な $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $25 \text{ m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物もそのまま使用することができ、粉砕等の処理によってその表面積を $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300 \text{ m}^2/\text{g}$ としたものを使用するとさらに好ましい。ここでいう表面積とは島津製作所製高速比表面積／細孔分布測定装置 ASAP-2000 を使用して窒素分子を吸着分子として BET 多点法により求めた比表面積である。

表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $300 \text{ m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物は通常工業的に入手できる表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものをさらに粉砕したり、一度溶解してから再度析出させるなどの方法で合成することができる。また有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する方法も用いることができる。具体的な方法としては、これらの有機マグネシウム化合物の溶液中に、有機マグネシウム化合物と反応してハロゲン化マグネシウム化合物を生成するハロゲン化剤を加えるだけでよい。ここで用いられる有機マグネシウム化合物としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、ジフ

エニルマグネシウム、ビストリフェニルメチルマグネシウム等のジアリールマグネシウム、臭化メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム、臭化ブチルマグネシウム、ヨウ化ブチルマグネシウム、塩化フェニル
5 マグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、塩化シクロヘキシルマグネシウム、臭化ナフチルマグネシウム、臭化スチリルマグネシウム等のグリニャール試薬等の化合物が挙げられる。この様な、有機マグネシウム化合物をハロゲン化する化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム。ジクロロメタン、四臭化炭素、ヨードホルム。ジブロモメタン、イソプロピルクロライド、イソブチルクロライド、ベンジルクロライド、トリフェニルクロライド、イソプロピルブロマイド、イソブチルヨードライド、ベンジルブロマイド、トリフェ
15 ニルヨードライド、ベンザルジクロライド、ベンゾトリクロライド等の有機ハロゲン化物、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ほう素、塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化バナジウム、四塩化珪素、塩化りん、
20 塩化チオニル等の無機塩化物やフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、等のハロゲンが挙げられる。

有機マグネシウム化合物にハロゲン化剤を添加してハロゲン化マグネシウムを合成する時に、重合容器中で下記式（VI）で表される有機マグネシウム化合物に

ハロゲン化剤として下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物とを反応させて *insitu* で安定アニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウムを生成させて α -オレフィンを重合させることも可能である。



(式中 R^3 は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を、 R^4 は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



- 10 (式中 R^5 と R^6 は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、 X はハロゲン原子を表す)

- この場合にこれらの有機マグネシウム化合物と有機
15 アルミニウム化合物はいずれもハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として使用できるので、これらの有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を用いてハロゲン化メタロセン化合物を処理する時に有機金属化合物を過剰に用いて、過剰
20 の有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物に対して有機アルミニウム化合物または有機マグネシウム化合物を *insitu* で反応させて安定アニオンとなる化合物であるハロゲン化マグネシウム化合物を生成させることが可能である。

すなわちハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物を過剰に用いて、重合容器中に導入したのちさらに有機アルミニウム化合物または有機
5 有機マグネシウム化合物を加えることによって、重合容器中でハロゲン化マグネシウムを生成させてオレフィン
を重合させることができる。

本発明において用いられるルイス酸性無機酸化物としては通常、固体酸として工業的に入手可能な無機酸
10 化物を使用できる。この様な無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア等
が挙げられる。中でもアルミナやシリカマグネシアが好ましく使用される。ここでこれらの無機酸化物は水
を含まず、しかも表面積ができるだけ大きい方が良
15 く、通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の化合物を使用することが好ましく、特に好ましいものは表面積
が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の酸化アルミニウムである。表面積はハロゲン化マグネシウム化合物と
同じ方法で測定したものである。表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$
20 以下の無機酸化物を使用すると、十分な活性が得られず、または $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の化合物を得ることは困難
であり、これ以上表面積を大きくしても性能的には
余り変わらず効果がない。またこれらの無機酸化物は
予め脱水しておくことが必要である。これらの無機

酸化物を脱水する方法としては、これらの酸化物を
200℃以上1000℃以下の温度で熱処理する方法
や、熱処理したのちさらに酸化物を有機金属化合物で
処理して脱水する方法が挙げられる。脱水処理に使用
5 される有機金属化合物としてはアルミニウム、亜鉛、
マグネシウム等の金属の化合物が用いられる。これら
の有機金属化合物は金属原子に対してハロゲン原子、
酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキ
シ、アリアルなどの残基が結合しており、これが複数
10 個の場合それらは同一であっても異なってもよい
が、少なくとも1つはアルキル基であるものが例示さ
れる。例えば、炭素原子数1ないし12のアルキル残
基が1個または2個以上結合したアルキル金属化合
物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合し
15 たアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシド
などが利用できる。

上記の安定アニオンを形成する化合物の使用量は、
触媒に用いられる遷移金属化合物に対してイオン性化
合物の場合は1ないし100モル倍好ましくは1ない
20 し10モル倍、ハロゲン化マグネシウム化合物の場
合は1ないし10000モル倍好ましくは1ないし
5000モル倍、その他の親電子性化合物の場合は
1ないし10000モル倍好ましくは1ないし5000
モル倍である。

本発明で非常に重要なのはハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応させた後に、これらの安定イオンを形成する化合物を接触させることである。この順序が違っている触媒系では α -オレフィン

5 ィンは全く重合しないか、重合しても活性が非常に低くなったりして重合の再現性が悪い。例えば従来のチーグラ系

10 の触媒を用いたオレフィンの重合で行われているように、モノマーや溶媒中に含まれる不純物を除去するために有機金属化合物、特にアルキルアルミニウム化合物で、重合に用いるモノマーや溶媒を処理

15 する方法は、アルキルアルミニウムを用いると言う点では本発明の方法と共通であるが、添加する順番がメタロセン化合物と安定イオンを接触させた後、アルキルアルミニウムで処理されたモノマーや溶媒を用いる

20 と言う順序になっている。そのためアルキルアルミニウムは単に清浄剤 (scavenger) として作用しているだけで、触媒毒となるものがモノマーや溶媒から除去されることによってある程度活性は改善されている。

しかしこの方法は本発明とは明らかに異なっており、したがって本発明の触媒系に比べるとその重合活性は明らかに低い。またハロゲン化メタロセン化合物の代わりにアルキル化メタロセン化合物を使用して、本発明の手順で重合した場合も活性はかなり改良されるが、ハロゲン化メタロセン化合物を用いる本発明に較

べると活性は低い。またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物を、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先だって、 α -オレフィンと接触させておくことは本発明の好ましい実施態様である。 α -オレフィンと接触させておいて、次に安定アニオンとなる化合物と接触させた触媒系を用いることにより重合はスムーズに進行し、また重合活性も向上する。

また、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理して反応せしめて得られる反応物と安定アニオンとなる化合物を接触させる際に、安定アニオンとなる化合物の全量を一括して加えるのではなく、少なくとも2回以上に分割して添加することも本発明の実施態様の1つである。すなわち安定アニオンとなる化合物の1部を重合を始める前に添加して重合を開始し、反応中に残量を適当な間隔をおいて更に追加していくか、あるいは連続的に添加していくことである。このようにすることにより重合を長時間安定に行うことが可能となる。

本発明はまた得られる重合体の嵩比重を大きくし、粉体の性状を改良しさらに重合容器内に重合体の付着が生成することを防ぐ目的で、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分を用いる重合方法を提

案している。この場合安定アニオンとなる化合物との接触処理は重合条件下または重合前に行えばよい。

また同じ目的でハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持した固体触媒も使用できる。この場合にはあらかじめ有機金属化合物で処理した担体を用いてこれらの化合物を担持する必要がある。

本発明で用いられる担体化合物としてはシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、シリカマグネシア、ボロニア、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物や無機ハロゲン化物、無機水酸化物、あるいは炭酸塩、過塩素酸塩等の種々の金属塩、さらにはこれらの複合体が用いられる。さらに有機系の化合物である微粒状の高分子化合物等も用いることも出来る。これらの担体化合物は無水物が好ましく、従って担体化合物は無水物として工業的に得られるもの以外はあらかじめ乾燥しておくことが必要である。乾燥の方法は通常、真空中、あるいは乾燥した不活性ガス下で100℃～1000℃、好ましくは200℃～800℃で所定時間熱処理すればよい。

これらの担体化合物の大きさは通常直径が1 μm～0.1 mm程度のものが好ましく利用できる。

ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化

- 合物で処理した反応物を担体上に担持する方法は特に制限はなく、接触処理した反応物と担体化合物を溶媒中あるいは固相で接触させればよい。これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な
- 5 溶媒中に担体化合物を懸濁させておき、有機金属化合物を加えて攪拌する方法などが挙げられる。この処理に際し利用する溶剤としては例えば、プロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化
- 10 水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物やジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物あるいはエステル化合物も利用できる。また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法につ
- 15 いては特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いて共粉碎する方法がそのまま採用できる。またこの時、粉碎助剤として種々の化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。
- 20 またハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と安定アニオンとなる化合物を両方とも担体上に担持する場合は担体化合物をあらかじめ有機金属化合物で処理しておくことが必要である。担体化合物を有機金属化合物で処理する方法については

特に制限はなく同様にして担体化合物と液相あるいは固相で接触させればよい。すなわち炭化水素化合物などの不活性な溶媒を使用して、担体化合物を懸濁させておき、ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理したものを溶液中に加えて攪拌する方法やボールミルや振動ミル等の粉碎機を用いて両成分を共粉碎する方法が挙げられる。

担体化合物を処理する有機金属化合物としては、周期律表第 1 族、2 族、12 族および 13 族の金属原子、中でも好ましくはアルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに対してハロゲン原子、酸素原子もしくは水素原子またはアルキル、アルコキシ、アリアルなどの残基が結合しており、これが複数個の場合、それらは同一であっても異なってもよいが、そのうち少なくとも 1 つはアルキル基であるものが例示される。例えば、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル残基が 1 個または 2 個以上結合したアルキル金属化合物、上記アルキル残基と他の原子または残基が結合したアルキル金属ハライド、アルキル金属アルコキシドなどが例示される。たとえば、金属原子がアルミニウムであるものについて好ましい有機金属化合物を例示すると、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアル

ミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシル
アルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオク
チルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、イソプ
レニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドラ
5 イド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ
イソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアル
ミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロラ
イド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイ
ソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニ
10 ウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムイソプ
ロボキシ、エチルアルミニウムセスキクロライド、イ
ソプロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチ
ルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウ
ムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロラ
15 イド、イソブチルアルミニウムジクロライド、エチル
アルミニウムジイソプロボキシド等が挙げられる。ま
た、金属原子が亜鉛であるものについて好ましい有機
金属化合物を例示すると、ジエチル亜鉛、ジフェニル
亜鉛、ジビニル亜鉛等が挙げられる。また、金属原子
20 がマグネシウムであるものについて好ましい有機金属
化合物を例示すると、塩化メチルマグネシウム、臭化
メチルマグネシウム、塩化エチルマグネシウム、塩化
プロピルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等の
ハロゲン化アルキルマグネシウムやジメチルマグネシ

ウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム等が挙げられる。

またこの担体触媒を用いて重合する場合にはさらに
5 有機金属化合物を併用することも好ましい。

また、安定アニオンとなる化合物をあらかじめマグネシウム化合物と接触させておいて、両者を含有する固体触媒成分として用いてもよい。ここでマグネシウム化合物としては上記安定アニオンとなる化合物と反
10 応してそれを不活性化しないものであればどのようなものでも使用可能であり、例えば、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、酸化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水素化マグネシウムなどの
15 塩およびそれらの複合塩、さらにはシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物との複合体なども利用でき、これら化合物の大きさは通常直径 $1\ \mu\text{m}$ ~ $0.1\ \text{mm}$ 程度のものが好ましく利用できる。

本発明におけるマグネシウム化合物は無水物が好ま
20 しく、安定アニオンとなる化合物と接触させるに先立ってさらに焼成して用いることもでき、少なくともフリーの水は除去して用いるのが好ましい。また、安定アニオンとなる化合物をマグネシウム化合物と接触させて固体触媒成分とする方法については特に制限はな

く、溶媒中あるいは固相で接触させればよい。

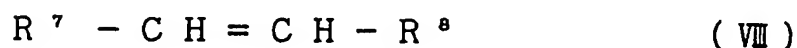
これらを溶媒中で接触させる方法としては炭化水素溶媒等の不活性な溶媒中にマグネシウム化合物を懸濁させておき、安定アニオンとなる化合物の溶液を加えて攪拌する方法などが挙げられる。

また、固相で接触させる方法としては共粉碎する方法が挙げられる。共粉碎の方法については特に制限はなく、通常用いられている、ボールミル、振動ミルなどを用いる方法がそのまま採用できる。また、粉碎助剤として種々の有機化合物を共粉碎条件下に触媒成分を分解しない限り併用することも可能である。また、共粉碎物を溶剤で処理することも可能である。共粉碎の際の温度についても特に制限はないが $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、通常常温付近の温度で行えば良い。

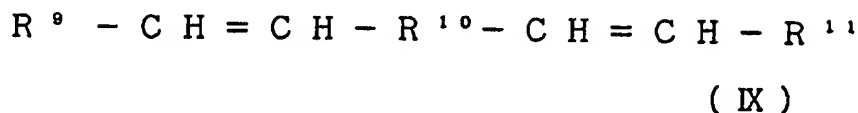
また、担体上に担持された固体触媒を本発明の α -オレフィンの重合に用いる際に、重合反応を更に有機金属化合物の存在下で行わせると、該有機金属化合物が反応溶媒やモノマー中の不純物を除去する働きをするので好ましい。ここで使用される有機金属化合物としては、ハロゲン化メタロセン化合物を処理するのに用いたものと同じものが用いられる。

また、本発明においては、 α -オレフィンの重合に際して内部オレフィンを存在させることによって生成するポリオレフィンの分子量の制御を行うことができ

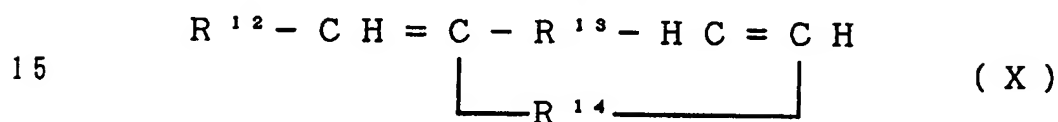
る。ここで用いる内部オレフィンとしては下記一般式 (VII), (IX) または (X) で表わされる炭素原子数 4 ないし 20 の不飽和炭化水素が好ましい。



- 5 (式中 R^7 および R^8 はそれぞれ炭素原子数 1 ないし 17 のアルキル炭化水素残基を表し、 R^7 と R^8 とが結合して環状になっていてもよい。)



- 10 (式中 R^9 および R^{11} はそれぞれ炭素原子数 1 ないし 14 のアルキル炭化水素残基を表し、両者が結合して環状になっていてもよい。 R^{10} は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキレン炭化水素残基を表す)



(式中 R^{13} および R^{14} は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキレン炭化水素残基、 R^{12} は炭素原子数 1 ないし 14 のアルキル炭化水素残基を表わす)

- 20 内部オレフィンの例としては具体的には 2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセンなどの直鎖内部オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘブテン、ノルボルネン等の環状のオレフィン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデンノルボル

ネン等のジェンが挙げられる。これらの内部オレフィンの使用量としてはポリオテフィンの目的分子量により異なるが、通常はモノマーの $1 / 100000 \sim 1 / 10$ であり、これ以下では分子量の制御に効果的ではなく、
5 またこれ以上多くしても活性の低下が大きくなるので実用的ではない。

本発明における触媒成分を用いて触媒の調製や重合あるいは処理に際し利用する溶剤としては、例えば、
プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサ
10 ン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、さらに塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭
15 化水素化合物も利用できる。また溶剤自体が生成した遷移金属カチオン化合物に対して結合したり、強く配位して重合活性を不活性化しないならば、アニソールやジメチルアニリンなどのエーテルや活性水素を有しないアミンやニトリル、エステル化合物等も使用する
20 ことができる。

この触媒成分を用いた α -オレフィンの重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或は実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。また重合に用いられる

α-オレフィンとしては炭素数 2 ~ 25 のオレフィンが例示され、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖α-オレフィンの他に3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐α-オレフィンやシクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネン等の環状オレフィンが例示され、これらのα-オレフィンを単独重合あるいは相互の混合オレフィンを共重合させることができ、また必要に応じてジエンと共重合させることもできる。

重合温度および重合圧力としては、公知の方法で用いられる一般的な条件が用いられ、重合温度としては-20 ~ 150℃、重合圧力は常圧 ~ 100 kg/cm²Gで行うことができる。

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

20 実施例 1

室温でイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 10 mgを重水素化ベンゼン 3 mlに溶解し、その溶液 1 mlをNMRチューブを入れプロトンNMRを測定した。測定結果を

第 1 図に示す。さらに別の N M R チューブに溶液 1 ml
を取り、ジルコニウムに対して 4 モル倍量のトリエチ
ルアルミニウムを加えたのちプロトン N M R を測定し
た。第 2 図は混合して 1 0 分後に測定したプロトン
5 N M R のスペクトルである。元のハロゲン化メタロセ
ン化合物の吸収はほとんど消失して、新しい吸収が現
れた。

一方、残りの溶液 1 ml 中にジルコニウムに対して
1 0 モル倍量のトリメチルアルミニウムを加えた。第
10 3 図は混合して 1 0 分後に測定したプロトン N M R の
スペクトルである。元のハロゲン化メタロセン化合物
の吸収がはっきり残っていて、ほとんどのメタロセン
化合物は未反応のままであることが認められる。この
トリメチルアルミニウムとの混合物を室温でさらに
15 2 4 0 時間保存して、再びプロトン N M R を測定し
た。結果を第 4 図に示すが、長時間放置しても元のハ
ロゲン化メタロセン化合物の大部分が未反応のままで
残っていることが認められる。

容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入
20 し、ついでプロピレンを圧力が 3 kg/cm² G に達するま
で加えた。

イソプロピル（シクロペンタジエニル - 1 - フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 1 0
ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミ

ニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg を加えて混合した。1 分経過後、ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg を加え、これを触媒とした。この触媒を直ちに上記オートクレーブ中に導入し、プロピレン圧を $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ に保ちながら 20°C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 91.8 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 218 kg であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 135°C テトラリン溶液で測定した極限粘度（以下、 η と記す）は 1.14、1.2、4-トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量との比（以下、 MW/MN と記す）は 1.9 であった。

比較例 1

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドをメチルリチウムでメチル化したイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジメチル錯体のプロトン NMR を第 5 図に示す。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの代わりに上記ジメ

チル錯体 2 mgを用いた以外は実施例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。内容物を濾過し、60℃、70 mmHg abs. で 8 時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン 69 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 164 kg に相当した。得られたポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 η は 1.13、MW/MN は 2.2 であった。

比較例 2

- 10 トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ってみたがポリマーは全く得られなかった。

比較例 3

- 15 イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液に加え、これを触媒成分溶液とした。

- 20 容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入し、さらにトリエチルアルミニウム 43 mg を加えた。次いでプロピレンを圧力が 3 kg/cm²G に達するまで加え、20℃ に昇温してから上記触媒成分溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、以下実施例 1 と同

様にプロピレンの重合を行ったところ 0.8 g のポリマーを得たにすぎなかった。

比較例 4

トルエン 1 ℓ を装入した容積 2 ℓ のオートクレーブ
5 にトルエン 10 ml に溶解したトリフェニルメタンテトラ
（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg を加え、更にトリエチルアルミニウム 43 mg を加えた。次いでプロピレンを加えて $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ として、 20°C に昇温してからイソプロピル（シクロペンタジエニル-
10 1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えて重合を開始し、実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

実施例 2

15 イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 43 mg の代わりにエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg とジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合
20 が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 220 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 60 g のポリマーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 28.5 kg に相当した。得られたポリマーのアイソ

タクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 η は 0.72、MW/MN は 2.3 であった。

実施例 3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 5 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg に変えトリイソブチルアルミニウム 75 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 105 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 1.18、シンジオタクチックペンタッド分率は 10 0.88 であり、MW/MN は 2.3 であった。

実施例 4

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mg の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素 25 mg（ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 9 モル倍）を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ 56 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 1.12、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.86 であり、MW/MN は 2.3 であった。

20 実施例 5

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム 43 mg に変えトリメチルアルミニウム 28 mg を用いた他は実施例 1 と同様にプロピレンの重合を行ったところ

1. 8 g のポリマーを得たにすぎなかった。得られたポリマーの η は 1.12、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。

5 実施例 6

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）20 g とトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 3.5 g およびトルエン 4 ml を振動ミル（直径 12 mm の鋼球 300 個の入った内容積 10 リットルの粉砕用ポット使用）に入れ 17 時間粉砕した。一方、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 になるようにトリ
15 エチルアルミニウム 425 mg を加えて混合した。この混合溶液の全量と上記共粉砕物 592 mg【80 mg のトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素（ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 9.3 モル倍）に相当】を十分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 L のオートクレーブ中に窒素気流下で装入し、液状プロピレン 1.5 kg を加えて 60 °C で 1 時間重合した。未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだし、乾燥してポリマーを 293 g 得た。（これは 384 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相

20

当する。)。また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 η は 0.88、 MW/MN は 5.0 であった。

実施例 7

5 トリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼素 3.5 g の代わりにトリ (ペンタフルオロフェニル) 硼素 7 g (ジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 30 モル倍) を用いて得た共粉碎物を用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 123 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 0.78、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 MW/MN は 3.0 であった。

実施例 8

15 イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド 4.0 mg の代わりにエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド 4.0 mg を用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 246 g のポリマーを得た。得られたポリマーのアイソタクチックペンタ
20 ッド分率は 0.80 であり、 η は 0.50、 MW/MN は 2.8 であった。

実施例 9

 ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子の比が 400 モル倍になるようにトリエチルアルミニウム

4 2 5 mgに換えトリイソブチルアルミニウム 7 4 0 mg
を用いた他は実施例 6 と同様にプロピレンの重合を行
ったところ 3 5 1 g のパウダーを得た。パウダーの η
は 0 . 8 8 、シンジオタクチックペンタッド分率は
5 0 . 8 1 であり、MW / MN は 3 . 5 であった。

実施例 1 0

無水塩化マグネシウム（東邦チタン製、表面積 9 m^2
/ g）1 0 g とトリエチルアルミニウム 0 . 3 8 g を
含むトルエン溶液 1 . 9 ml を混合して振動ミル（直径
10 1 2 mm の鋼球 3 0 0 個の入った内容積 1 リットルの粉
砕用ポット使用）に入れ 1 7 時間粉碎した。さらにト
リフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）
硼素 2 . 2 g と、イソプロピル（シクロペンタジエ
ニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド
15 0 . 4 g をトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 2
g（2 0 重量%、トリエチルアルミニウム 0 . 4 g に
相当）中に溶解したものを振動ミル中に加えて更に 4
時間共粉碎した。上記共粉碎物 2 0 0 mg（2 7 mg のト
リフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）
20 硼素と 5 . 0 mg のイソプロピル（シクロペンタジエ
ニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに
相当）と、トリエチルアルミニウム 2 3 0 mg を内容積
5 L のオートクレープに入れ、液状プロピレン 1 . 5
kg を加えて 6 0 °C で 2 時間重合した。未反応のプロピ

レンをパーシして内容物を取りだし、乾燥してポリマ
ーを 265 g 得た。(これは 252 kg ポリプロピレン
/ ジルコニウム 1 g に相当する。)。また ^1H NMR
によればシンジオタクチックペンタッド分率は
5 0.80 であり、 η は 0.79、MW/MN は 2.5
であった。

実施例 11

トリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニ
ル) 硼素 2.2 g の代わりにトリ (ペンタフルオロフ
10 エニル) 硼素 2.4 g を用いた他は実施例 10 と同様
にして固体触媒を合成した。この固体触媒 200 mg
(29 mg のトリ (ペンタフルオロフェニル) 硼素と
5.0 mg のイソプロピル (シクロペンタジエニル-1
-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドに相当)
15 と、トリエチルアルミニウム 230 mg を使用してプロ
ピレン重合を行ったところ、108 g のパウダーを得
た。パウダーの η は 0.79、シンジオタクチックペ
ンタッド分率は 0.78 であり、MW/MN は 2.7
であった。またかさ比重は 0.30 g/ml であり、重
20 合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 12

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド 0.4 g の代わりに
エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウ

ムジクロリド 0.4 g を用いた他は実施例 10 と同様にして固体触媒を合成した。この固体触媒 200 mg (27 mg のトリフェニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼素と 5.0 mg のエチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドに相当) と、トリエチルアルミニウム 230 mg を使用してプロピレン重合を行ったところ、215 g のパウダーを得た。パウダーの η は 0.49、アイソタクチックペンタッド分率は 0.81 であり、MW/MN は 3.5 であった。またかさ比重は 0.31 g/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 13

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに変えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 6 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 308 g のパウダーを得た。パウダーの η は 0.80、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.81 であり、MW/MN は 2.5 であった。またかさ比重は 0.32 g/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 14

窒素置換した 2000 ml の四つ口フラスコに減圧下 600 °C で 6 時間熱処理した γ -アルミナ 50 g を入

れ、1000 mlのトルエンを加えて攪拌しながらトリ
メチルアルミニウム5.0 gを含むトルエン溶液25
mlを滴下した。室温で17時間攪拌したのちガラスフ
ィルターで濾過してペンタン50 mlで3回洗浄して減
5 圧下で乾燥した。窒素置換した2000 mlの四つ口フ
ラスコにこのトリメチルアルミニウムで処理したγ-
アルミナ10 gを入れ、100 mlのトルエンを加えて
攪拌しながらトリフェニルメタンテトラ（ペンタフル
オロフェニル）硼素2.2 gと、イソプロピル（シク
10 ロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウム
ジクロリド0.2 gをトリエチルアルミニウムのトル
エン溶液2 g（20重量%、トリエチルアルミニウム
0.4 gに相当）中に溶解したものを滴下した。室温
で1時間攪拌したのち溶媒を減圧下で留去して残渣を
15 ペンタン50 mlで3回洗浄して減圧下で乾燥した。こ
の処理物200 mg（34 mgのトリフェニルメタンテト
ラ（ペンタフルオロフェニル）硼素と3.1 mgのイソ
プロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル
）ジルコニウムジクロリドに相当）と、トリエチルア
20 ルミニウム230 mgを内容積5 Lのオートクレーブに
入れ、液状プロピレン1.5 kgを加えて60℃で2時
間重合した。未反応のプロピレンをパージして内容物
をとりだし、乾燥してポリマーを220 g得た。（こ
れは337 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相

当する。)。また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であり、 η は 0.79 、 MW/MN は 2.6 であった。またかさ比重は 0.32 g/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 15

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 1.5 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 78 mg を加え触媒とした。次いで、容積 2 l のオートクレーブにトルエン 1 l を装入し、上記触媒を挿入した。プロピレンを加えて 20°C で $3\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ としたのち、別に用意したトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 6.42 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し 20°C で $3\text{ kg/cm}^2\text{-G}$ に保ちながら重合を行った。60分間重合した後にトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 6.42 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をプロピレンガスで圧入し、さらに60分間重合した。この重合において、急激な反応は見られず、温度コントロールも容易に行えた。ついで濾過、乾燥してポリマー 121 g を得た（これは 382 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する）。また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によればシンジオタクチックペンタッド分率は

0.88であり、 η は1.21、MW/MNは2.2であった。

実施例 16

実施例 15において初期のトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 12.8 mgを全量一括して加え、途中で追加しなかった他は実施例 15と同様にプロピレンの重合を行ったところ、トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を添加した直後に急激な重合反応が起こったが60分間重合した後にはプロピレンの吸収が殆ど見られなくなった。さらに60分間重合を続け、ついで濾過、乾燥してポリマーを93.7 gを得た（これは296 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する）。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.87であり、 η は1.16、MW/MNは2.1であった。

実施例 17

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 2 mgとトリエチルアルミニウム 78 mgを用い、またトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 10.7 mgを40 mlのトルエンに溶解して初期に4分の1の量を用いて重合を開始した後、30分毎に4分の1の量を加えて行った他は実施例 15と同様にして重合を行っ

た。この重合において、急激な反応は見られず、プロ
ピレンの吸収も一定していた。2時間重合した後、
濾過、乾燥してポリマーを129gを得た（これは
306kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当す
5 る）。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればシンジオタクチック
ペンタッド分率は0.90であり、 η は1.10、
MW/MNは2.3であった。

実施例 18

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニ
10 ル）硼素の代わりにトリ（ペンタフルオロフェニル）
硼素を初期に10mgと60分後に15mgを用いた他は
実施例15と同様にして重合を行った。重合した後、
濾過、乾燥して61gのパウダーを得た（これは
193kgポリプロピレン／ジルコニウム1gに相当す
15 る）。パウダーの η は1.15、シンジオタクチック
ペンタッド分率は0.87であり、MW/MNは
2.2であった。

実施例 19

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
20 レニル）ジルコニウムジクロリド10mgをトルエン
10mlに溶解し、これにジルコニウム原子に対してア
ルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリ
エチルアルミニウム215mgを加えて混合し、触媒と
してこの混合物の5分の1をトルエン1ℓを入れた容

積 2 l のオートクレーブに装入した。ついでプロピレンを加えて圧力が $3 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオ
5 ロフェニル）硼素 9.7 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を $3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ に保ちながら 20°C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 159.6 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当たりのポリプロピレン生
10 成量は 379 kg であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 η は 1.21、 MW/MN は 2.0 であった。

ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル
15 1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウムのトルエン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレン重合を行った。重合した後、濾過、乾燥して 161 g のパウダーを得た（これは 382 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g
20 に相当する）。パウダーの η は 1.20、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 MW/MN は 2.1 であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

比較例 5

イソプロピル（シクロペンタジエニル－１－フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリド 10 mg をトルエン
10 ml に溶解し、触媒としてこの溶液の 5 分の 1 を取
り、これにジルコニウム原子に対してアルミニウム原
5 子の割合が 80 モル倍になるようにトリエチルアルミ
ニウム 43 mg を加えて混合した。この混合液をトルエ
ン 1 ℓ を入れた容積 2 ℓ のオートクレーブに装入し
た。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm²G とし
て、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合
10 が 2.3 モル倍になるようにトリフェニルメタンテト
ラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.7 mg をトルエ
ン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、
プロピレン圧力を 3 kg/cm²G に保ちながら 20℃ で
2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー
15 156.1 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当り
のポリプロピレン生成量は 370 kg であった。また
13C-NMR によればポリマーのシンジオタクチック
ペンタッド分率は 0.88 であり、 η は 1.20、
MW/MN は 2.0 であった。

20 ついで上記イソプロピル（シクロペンタジエニル－
１－フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエ
ン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロ
ピレン重合を行ったところ重合活性は見られなかつ

た。

実施例 20

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレン
ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロ
5 リド 10 mg をトルエン 10 ml に溶解し、これにジルコ
ニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モ
ル倍になるようにトリエチルアルミニウム 215 mg を
加えて混合し、触媒としてこの混合物の 5 分の 1 をト
ルエン 1 ℓ を入れた容積 2 ℓ のオートクレーブに装入
10 した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/cm²G と
して、さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフル
オロフェニル）硼素 9.7 mg の代わりにメチルアルミ
ノキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1
）550 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオート
15 クレーブ中に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm²G に保
ちながら 20℃ で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾
燥してポリマー 110 g を得た。触媒中のジルコニウ
ム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 258 kgであっ
た。また 13C-NMR によればポリマーのアイソ
20 タクチックペンタッド分率は 0.92 であり、 η は
0.70、MW/MN は 2.2 であった。

ついで上記エチレンビス（テトラヒドロインデニ
ル）ジルコニウムジクロリドとトリエチルアルミニウ

ムのトルエン溶液を室温で1ヶ月間保存した後、同様に
してプロピレンの重合を行った。重合した後、濾過、
乾燥して105gのパウダーを得た（これは249kgポリ
プロピレン／ジルコニウム1gに相当する）。パウダーの η は0.72、
アイソタクチックペンタッド分率は0.91であり、MW/MNは2.2
であり、保存後も重合性能は変わらなかった。

実施例 2 1

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80
モル倍になるようにトリエチルアルミニウムに変えてトリ
イソブチルアルミニウムを375mg用いた他は実施例19と同
様にして触媒溶液を調製して、プロピレンの重合を行っ
たところ193gのポリマーを得た。ポリマーの η は1.17、
シンジオタクチックペンタッド分率は0.88であり、MW/MN
は2.1であった。

このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フル
オレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソブチル
アルミニウムのトルエン混合溶液を室温で1ヶ月間
保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても
重合活性は殆ど変わらなかった。

実施例 2 2

溶媒としてトルエンの代わりにシクロヘキサンを用
いた他は実施例19と同様にして触媒溶液を調製し

て、プロピレンの重合を行ったところ 70 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 1.41、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.87 であり、MW/MN は 2.2 であった。このイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド
5 とトリエチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液を室温で 1 ヶ月間保存した後、同様にしてプロピレンの重合を行っても重合活性は殆ど変わらなかった。

実施例 23

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
10 レニル）ジルコニウムジクロリド 2.2 g にトリエチルアルミニウム 6.64 g を含むシクロヘキサン溶液 15 ml を加えた。室温で 24 時間攪拌した後 -78 °C に冷却してさらに 24 時間静置した。この溶液をガラスフィルターで濾過することにより少量の不溶物を取り
15 り除いて均一の混合溶液を得た。

窒素置換した 200 ml の四つ口フラスコに減圧下 600 °C で 6 時間熱処理した γ -アルミナ 5 g を入れ、25 ml のトルエンを加えて攪拌しながら上記反応混合溶液 5 ml を滴下した。室温で 24 時間攪拌したの
20 ちガラスフィルターで濾過してペンタン 50 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥した。 γ -アルミナ上に担持しなかった可溶分を除き、更に残った不溶分をペンタン 50 ml で 3 回洗浄して減圧下で乾燥することにより固

体触媒成分を得た。この固体触媒成分 100 mg (3 mg
のイソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリドに相当) とトリフェ
ニルメタンテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼素
80 mg とトリエチルアルミニウム 400 mg を充分に乾
5 燥し窒素で置換した内容積 5 l のオートクレーブ中に
装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 60
℃ に加熱して重合を 1 時間続けた。

未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだ
し、60℃ 70 mmHg で 8 時間乾燥してパウダー 183
10 g を得た。(これは 290 kg ポリプロピレン/ジルコ
ニウム 1 g に相当する)。また $^{13}\text{C-NMR}$ によれ
ばシンジオタクチックペンタッド分率は 0.80 であ
り、 η は 0.78、 MW/MN は 2.1 であった。また
かさ比重は 0.27 g/ml であり、重合物の重合機
15 壁への付着は少なかった。

実施例 24

イソプロピル (シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレン
ビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロ
20 リド 1.95 g を用いた他は実施例 23 と同様にして
固体触媒成分を合成し、プロピレンの重合を行ったと
ころパウダー 98.8 g を得た。 $^{13}\text{C-NMR}$ によ
ればアイソタクチックペンタッド分率は 0.80 であ

り、 η は 0.40、 MW/MN は 2.3 であった。またかさ比重は 0.24 g/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 25

5 ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにしてトリエチルアルミニウムに変えてトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例 23 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、195 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 0.76、シンジオタクチックペンタッド分率は
10 0.81 であり、 MW/MN は 2.6 であった。またかさ比重は 0.24 g/ml であり、重合物の重合機壁への付着は少なかった。

実施例 26

15 イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 40 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 0.86 g を加えた。さらに減圧下 1000 °C で熱処理したアルミナ（アエロジルアルミニウムオキサイド-L、日本エアロジル社（株）製 表面積 95.8 m²/g）1 g
20 を加え触媒とした。次いで十分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 l のオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 50 °C に加熱して重合を 2 時間続けた。未反応

のポリビレンをバージして内容物を取りだし、60℃ 70 mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレン 15 gを得た。(これは1.8 kgポリプロピレン / ジルコニウム 1 gに相当する。)。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は50.73であり、 η は0.46、MW / MNは2.6であった。

実施例 27

実施例 26 で使用した物と同じアルミナを200℃で熱処理した後、トルエン溶媒中でトリエチルアルミニウムと(アルミナ 10 gに対して1 gを使用して)10 反応させて可溶分をガラスフィルターで濾過して除き、さらにトルエンで2回洗浄してから減圧で乾燥させた。このアルミナ 1 gを用いた他は実施例 26 と同様にして重合を行ったところ、ポリマー 35 gを得15 た。(これは4.2 kgポリプロピレン / ジルコニウム 1 gに相当する。)。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 η は0.66、MW / MNは2.5であった。

比較例 6

20 表面積が10 m² / gの α -アルミナを用いた他は実施例 26 と同様にして重合を行ったところ、ポリマー 1 gを得た。(これは0.1 kgポリプロピレン / ジルコニウム 1 gに相当する。)。また¹³C-NMRに

よればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.75
であり、 η は 0.42、 MW/MN は 2.7 であっ
た。

比較例 7

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例
5 26 と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつ
た。

実施例 26

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレ
10 ンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジ
クロリド 10 mg を用いてトリエチルアルミニウムを
0.22 g を用いた他は実施例 26 と同様にしてプロ
ピレンの重合を行ったところポリマー 16 g を得た
（これは 7.5 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1
15 g に相当する。）。 $^{13}C-NMR$ によればアイソ
タクチックペンタッド分率は 0.72 であり、 η は
0.42、 MW/MN は 2.6 であった。

実施例 29

300 ml のオートクレーブにプロピレンの代わりに
20 ブテン-1 50 g を用いて重合時間を 6 時間とした
他は実施例 26 と同様にしてブテン-1 の重合を行っ
たところポリマー 7.2 g を得た。 $^{13}C-NMR$ に
よればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.79

であり、 η は 0.20、MW/MN は 2.2 であった。

実施例 30

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリド 40 mg をトルエン
5 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 0.86 g
を加えた。さらに無水塩化マグネシウム（東邦チタン
（株）製、表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）2 g を加え触媒成分とし
た。次いで十分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 l の
オートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入
10 し、ついで液状プロピレン 1.5 kg を加えて 50℃ に
加熱して重合を 2 時間続けた。未反応のプロピレンを
バージして内容物を取りだし、60℃、70 mmHg で 8
時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを 10 g 得
た。（これは 1.2 kg ポリプロピレン/ジルコニウム
15 1 g に相当する。）。また ^{13}C -NMR によればシ
ンジオタクチックペンタッド分率は 0.79 であり、
 η は 0.43、MW/MN は 2.5 であった。

比較例 8

トリエチルアルミニウムを用いることなく実施例
20 30 と同様に重合したがポリマーは全く得られなかつ
た。

実施例 31

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ

レニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド 10 mgを用いてトリエチルアルミニウムを 0.22 gを用いた他は実施例 30と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマー 6 gを得た(これは 0.7 kgポリプロピレン/ジルコニウム 1 gに相当する。)。¹³C-NMRによればアイソタクチックペンタッド分率は 0.86であり、 η は 0.52、MW/MNは 2.4であった。

実施例 32

- 10 直径 12 mmの鋼球 300個の入った内容積 1 リットルの粉碎用ポット中に窒素雰囲気下で塩化マグネシウム(東邦チタン(株)製、表面積 $9 \text{ m}^2/\text{g}$) 20 g、トルエン 4 mlを加え、39時間粉碎した。粉碎物の表面積は $110 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。
- 15 イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド 40 mgをトルエン 10 mlに溶解し、トリエチルアルミニウム 0.86 gを加えた。さらに上記粉碎マグネシウム化合物 2 gを加え触媒成分とした。次いで十分に乾燥し窒素で置換
- 20 した内容積 5 lのオートクレーブ中に窒素気流下で上記触媒成分を装入し、ついで液状プロピレン 1.5 kgを加えて 50℃に加熱して重合を2時間行った。未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだし、60

℃、70 mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを156 g得た。(これは18.5 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する。)。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 η は0.66、MW/MNは52.5であった。

実施例 3 3

実施例 3 2と同様にして粉碎用ポット中に無水塩化マグネシウム(東邦チタン(株)製、表面積9 m²/g)20 g、ジフェニルジメトキシシラン2 gとデカン3 mlを加え、34時間粉碎した。粉碎物の表面積は172 m²/gであった。

この粉碎したマグネシウム化合物2 gを用いた他は実施例 3 2と同様にして重合を行ったところ、白色粉末状ポリプロピレンを70 g得た。(これは8.3 kgポリプロピレン/ジルコニウム1 gに相当する。)。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率は0.78であり、 η は0.66、MW/MNは2.5であった。

実施例 3 4

20 イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド10 mgとトリエチルアルミニウム0.22 g

を用いた他は実施例 3 2 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 1 6 0 g のポリマーを得た（これは 7 2 . 7 kg ポリプロピレン / ジルコニウム 1 g に相当する）。ポリマーの η は 0 . 3 8 、アイソタクチックペンタッド分率は 0 . 8 2 であり、M W / M N は 2 . 6 であった。

実施例 3 5

ジフェニルジメトキシシランに変えトリエチルアルミニウムを 1 . 5 0 g 用いて粉碎を行った。粉碎物の表面積は 1 0 7 m² / g であった。この粉碎物を用いて
10 実施例 3 2 と同様にして重合を行ったところ、1 5 5 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 0 . 6 1 、シンジオタクチックペンタッド分率は 0 . 8 1 であり、M W / M N は 2 . 6 であった。

実施例 3 6

15 イソプロピル（シクロペンタジエニル - 1 - フルオレニル）ジルコニウムジクロリド 4 0 mg をトルエン 1 0 ml に溶解し、n - ブチルエチルマグネシウム 2 . 3 2 g を含む n - ヘプタン溶液（商品名 MAGALA BEM, 東ソーアクゾ（株）社製）1 9 . 5 ml を加えた。
20 た。次いで十分に乾燥し窒素で置換した内容積 5 l のオートクレーブ中に窒素気流下で上記混合物を装入し、ついで液状プロピレン 1 . 5 kg を加え、さらにジエチルアルミニウムクロリド 5 . 0 6 g を含むトルエ

ン溶液 34.9 mlを加えて60℃に加熱して重合を2時間行った。未反応のプロピレンをバージして内容物を取りだし、60℃、70 mmHgで8時間乾燥して白色粉末状ポリプロピレンを172 gを得た。また¹³C-NMRによればシンジオタクチックペンタッド分率5率は0.78であり、 η は0.65、MW/MNは2.2であった。

実施例 37

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代え、ジメチルシリルピス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例36と同様にして重合を行ったところ、33.6 gのポリマーを得た。ポリマーの η は0.25、アイソタクチックペンタッド分率は0.89であり、MW/MNは15 2.3であった。

実施例 38

内容積2ℓのオートクレーブにトルエン1リットル、ノルボルネン0.75 mlを加え、さらにイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド2 mgとジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム43 mgをトルエン溶媒中で反応させたものをオートクレーブに装入した。ついでブ

ロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ に保ちながら 20°C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 105 g を得た。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.89 であり、 η は 0.93、 MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 275 ppm であった。

比較例 9

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）1.34 g を加えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を用いなかった他は実施例 38 と同様にして重合を行ったところ、102 g のポリマーを得た。ポリマーの η は 1.10、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.92 であり、 MW/MN は 2.2 であった。またポリマー中の灰分は 10620 ppm であった。

実施例 39

重合の際、ノルボルネンを 1.0 ml 使用した他は実施例 38 と同様にしたところポリマーを 80 g 得た。

また ^{13}C -NMRによればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.89であり、 η は0.82、 MW/MN は2.1であった。

実施例 40

重合の際、ノルボルネンを1.5 ml使用した他は実施例 38と同様にしたところポリマーを53 g得た。
また ^{13}C -NMRによればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は0.89であり、 η は0.73、 MW/MN は2.2であった。

実施例 41

ジメチルシリルピス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド1 mgをトルエン10 mlに溶解し、ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子の割合が80モル倍になるようにトリエチルアルミニウム23 mgを加え触媒成分とし、トルエン1リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を3 kg/cm²Gとして、さらにジルコニウム原子に対して硼素原子の割合が2.2モル倍になるようにトリフェニルメタンテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素5.1 mgをトルエン10 mlに溶解した溶液をオートクレーブ中に加え、プロピレン圧力を3 kg/cm²Gに保ちながら20℃で2時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー156 gを得た(これは690 kgポリプロピレン/ジルコニ

ウム 1 g に相当する。)。また ^{13}C -NMR によればポリマーのアイソタクチックペンタッド分率は 0.97 であり、 η は 1.02、 MW/MN は 2.4 であった。またポリマー中の灰分の量は 100 ppm であった。

5 比較例 10

トリエチルアルミニウムの代わりにメチルアルミノキサン（東ソーアクゾ（株）社製 重合度 16.1）0.27 g を加えトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素を用いなかった他は実施例 10 41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、35 g のポリマーを得た（これは 155 kg ポリプロピレン/ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポリマーの η は 1.46、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、 MW/MN は 2.4 であった。また 15 ポリマー中の灰分は 5500 ppm であった。

実施例 42

ジメチルシリルピス（2,4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリルピス（2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg とトリエチルアルミニウム 40 mg をトルエン 10 ml に溶解し触媒成分とし、トルエン 1 リットルを装入したオートクレーブ中に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を

-77-

3 kg/cm²Gとして、さらにトリフェニルメタンテトラ
(ペンタフルオロフェニル) 硼素 10 mg をトルエン
10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他
は実施例 41 と同様にしてプロピレンの重合を行った
ところ、47 g のポリマーを得た（これは 108 kg ポ
5 リプロピレン／ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポ
リマーの η は 1.52、アイソタクチックペンタッド
分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.4 であっ
た。

比較例 11

10 ジメチルシリルピス（2,4-ジメチルシクロペン
タジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン
10 ml に溶解した溶液に、トリフェニルメタンテトラ
(ペンタフルオロフェニル) 硼素 9.5 mg をトルエン
10 ml に溶解した溶液を加えて触媒成分とした。次い
15 で容積 2 リットルのオートクレーブ中にトルエン 1 リ
ットルを装入し、さらにトリエチルアルミニウム 46
mg を加えてから上記触媒成分を装入した他は実施例
41 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、
5 g のポリマーを得た（これは 11 kg ポリプロピレン
20 /ジルコニウム 1 g に相当する。）。ポリマーの η は
0.98、アイソタクチックペンタッド分率は 0.9
7 であり、MW/MN は 2.3 であった。

比較例 12

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 46 mg を加えてトルエン 1 リットルを装入した内容積 2 リットルのオートクレーブ中に装入した。プロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ として
5 ジメチルシリルピス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中に加えた他は実施例 4 1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところポリマーは全く得られなかった。

10 実施例 4 3

ジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリエチルアルミニウムに変えトリイソブチルアルミニウムを用いた他は実施例
4 1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ
15 188 g のパウダーを得た。パウダーの η は 1.20、アイソタクチックペンタッド分率は 0.98 であり、MW/MN は 2.3 であった。

実施例 4 4

トリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）
20 ル）硼素に代えトリ（ペンタフルオロフェニル）硼素を 10.8 mg を用いた他は実施例 4 1 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 56 g のパウダーを得た。パウダーの η は 1.01、アイソタクチックペン

タッド分率は 0.96 であり、MW/MN は 2.4 であった。

実施例 45

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10
5 ml に溶解し、これにジルコニウム原子に対してアルミ
ニウム原子の割合が 80 モル倍になるようにトリイソ
ブチルアルミニウム 75 mg を加えて混合し、この混合
物をトルエン 1 ℓ を入れた容積 2 ℓ のオートクレーブ
に装入した。ついでプロピレンを加えて圧力を 3 kg/
10 cm²G として、さらにジルコニウム原子に対して硼素原
子の割合が 2.2 モル倍になるようにトリフェニルメ
タンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mg
をトルエン 10 ml に溶解した溶液をオートクレーブ中
に加え、プロピレン圧力を 3 kg/cm²G に保ちながら
15 20 °C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポ
リマー 193 g を得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当
りのポリプロピレン生成量は 458 kg であった。また
13C-NMR によればポリマーのシンジオタクチック
ペンタッド分率は 0.89 であり、 η は 1.17、
20 MW/MN は 2.1 であった。

一方、これと比較のため次のごとく操作した。

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
レニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10

mlに溶解し、トリイソブチルアルミニウム 75 mgを加えて混合した。さらにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素 9.5 mgをトルエン 10 mlに溶解した溶液を加えて触媒成分とした。

ついでこの触媒成分をトルエン 1 ℓを入れた容積 2
5 ℓのオートクレープに装入した。プロピレンを加えて圧力を $3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ として 20°C で 2 時間攪拌した。内容物を濾過、乾燥してポリマー 29.4 gを得た。触媒中のジルコニウム 1 g当りのポリプロピレン生成量は 68 kgであった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリ
10 マーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 η は 1.16、 MW/MN は 2.2 であった。

この様にイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドとトリイソ
15 ブチルアルミニウムとの反応物を、それがトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素と接触する前にプロピレンと接触させることで重合活性が大幅に向上することがわかる。

実施例 46

20 ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 43 mgを用いてさらにジルコニウム原子に対するアルミニウム原子のモ

ル比がジルコニウム原子に対する硼素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム 9.7 mgを使用した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 160 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 380 kgであった。また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.91 であり、 η は 1.24、 MW/MN は 2.0 であった。

実施例 47

ジルコニウム原子に対してアルミニウム原子のモル比が同量比になるようにトリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム 43 mg を用いてさらにジルコニウム原子に対するガリウム原子のモル比がジルコニウム原子に対する硼素原子のモル比と同量比になるようにトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼素に代えてトリフェニルメタンテトラ（ペンタフルオロフェニル）ガリウム 10.1 mg を使用した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 184 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 437 kgであった。また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ によればポリ

マーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.91
であり、 η は 1.22、MW/MN は 2.0 であ
った。

実施例 48

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ
5 レニル）ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10
ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりに
n-ブチルエチルマグネシウム 10.2 mg を含む n-
ヘプタン溶液（商品名 MAGALA BEM, 東ソーアクゾ
（株）社製）を加えて混合し触媒成分とした。トルエ
10 ン 1 ℓ を入れた容積 2 ℓ のオートクレーブにトリエチ
ルアルミニウム 32 mg を入れ、上記触媒成分をオート
クレーブに装入した他は実施例 45 と同様にしてプロ
ピレンの重合を行ったところ 116 g のパウダーを得
た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン
15 生成量は 275 kg であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によ
ればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は
0.89 であり、 η は 1.07、MW/MN は 2.2
であった。

一方、これと比較のため n-ブチルエチルマグネシ
20 ウムを用いなかった他は同様にプロピレンの重合を行
ったが 2 g のポリマーが得られたに過ぎなかった。

実施例 49

イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ

レニル) ジルコニウムジクロリド 2 mg をトルエン 10 ml に溶解し、トリイソブチルアルミニウムの代わりにジエチル亜鉛 11.4 mg を含む n-ヘプタン溶液を加えて混合し触媒成分とした。トルエン 1 ℓ を入れた容積 2 ℓ のオートクレーブにトリエチルアルミニウム 32 mg を入れ、上記触媒成分をオートクレーブに装入した他は実施例 45 と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ 22.7 g のパウダーを得た。触媒中のジルコニウム 1 g 当りのポリプロピレン生成量は 54 kg であった。また $^{13}\text{C-NMR}$ によればポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は 0.88 であり、 η は 1.14、 MW/MN は 2.1 であった。

請 求 の 範 囲

1. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物
 で処理して反応せしめ、反応物をさらにハロゲン化メ
 5 タロセン化合物と有機金属化合物の反応物と反応して
 安定アニオンとなる化合物と接触処理させてなる触媒
 を用いることを特徴とする α -オレフィンの重合方
 法。

2. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式 (I) ま
 10 たは (II) で表わされる化合物である請求の範囲 1 に
 記載の方法。



15



(式中、A および B または A' および B' は互いに同
 じかあるいは異なるもので、中心原子に配位した不飽
 20 和炭化水素残基を、R は側鎖を有してもよい 2 価の直
 鎖状炭化水素残基またはその直鎖の炭素原子の一部ま
 たは全部が珪素原子、ゲルマニウム原子もしくは錫原
 子で置換されている残基を、X はハロゲン原子を、M

はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

3. 安定アニオンとなる化合物を、あらかじめそれをマグネシウム化合物と接触させてなる固体触媒成分として用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

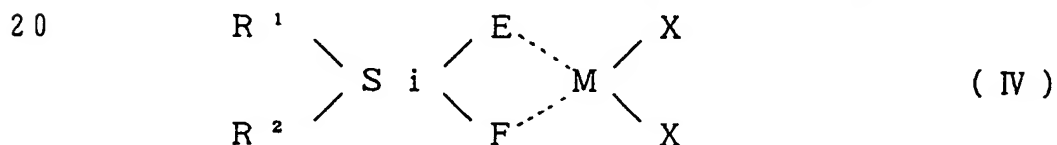
4. 安定アニオンとなる化合物を 2 回以上に分割して用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

5. ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物を担体上に担持した固体触媒成分として用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

6. 安定アニオンとなる化合物として表面積が 30 ないし 300 m²/g のハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

7. 安定アニオンとなる化合物と接触させる前に、ハロゲン化メタロセン化合物を有機アルミニウム化合物で処理した反応物をオレフィンで処理する請求の範囲 1 に記載の方法。

8. ハロゲン化メタロセン化合物が下記式 (IV) で表される化合物である請求の範囲 1 に記載の方法。



(式中、E および F は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素残基、シリル基あるいはハロゲン原子を置換基として

有する 2 置換または 3 置換シクロペンタジエニル基を示し、 R^1 および R^2 は 2 つのシクロペンタジエニル基を連結する珪素に結合した互いに同じかあるいは異なる水素原子または炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素残基を、 X はハロゲン原子を、 M はチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を表す。)

9. 安定アニオンとなる化合物として表面積が 15 ないし $300 \text{ m}^2/\text{g}$ の、水含有しない酸化アルミニウムを用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

10 10. 安定アニオンとなる化合物として表面積が 1 ないし $25 \text{ m}^2/\text{g}$ のハロゲン化マグネシウム化合物を用いる請求の範囲 1 に記載の方法。

11. ハロゲン化メタロセン化合物を処理する有機金属化合物として下記式 (VI) で表される有機マグネシウム化合物または下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物を用いて、安定アニオンとなる化合物として、下記式 (VI) で表される有機マグネシウム化合物と下記式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物との反応物を用いる請求の範囲 1 に記載の方法。



(式中 R^3 は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基を、 R^4 は炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基またはハロゲン原子を表す)



(式中 R^5 , R^6 は互いに同じかあるいは異なる炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素残基、アルコキシ基、ハロゲン原子、酸素原子または水素原子を表し、X はハロゲン原子を表す)

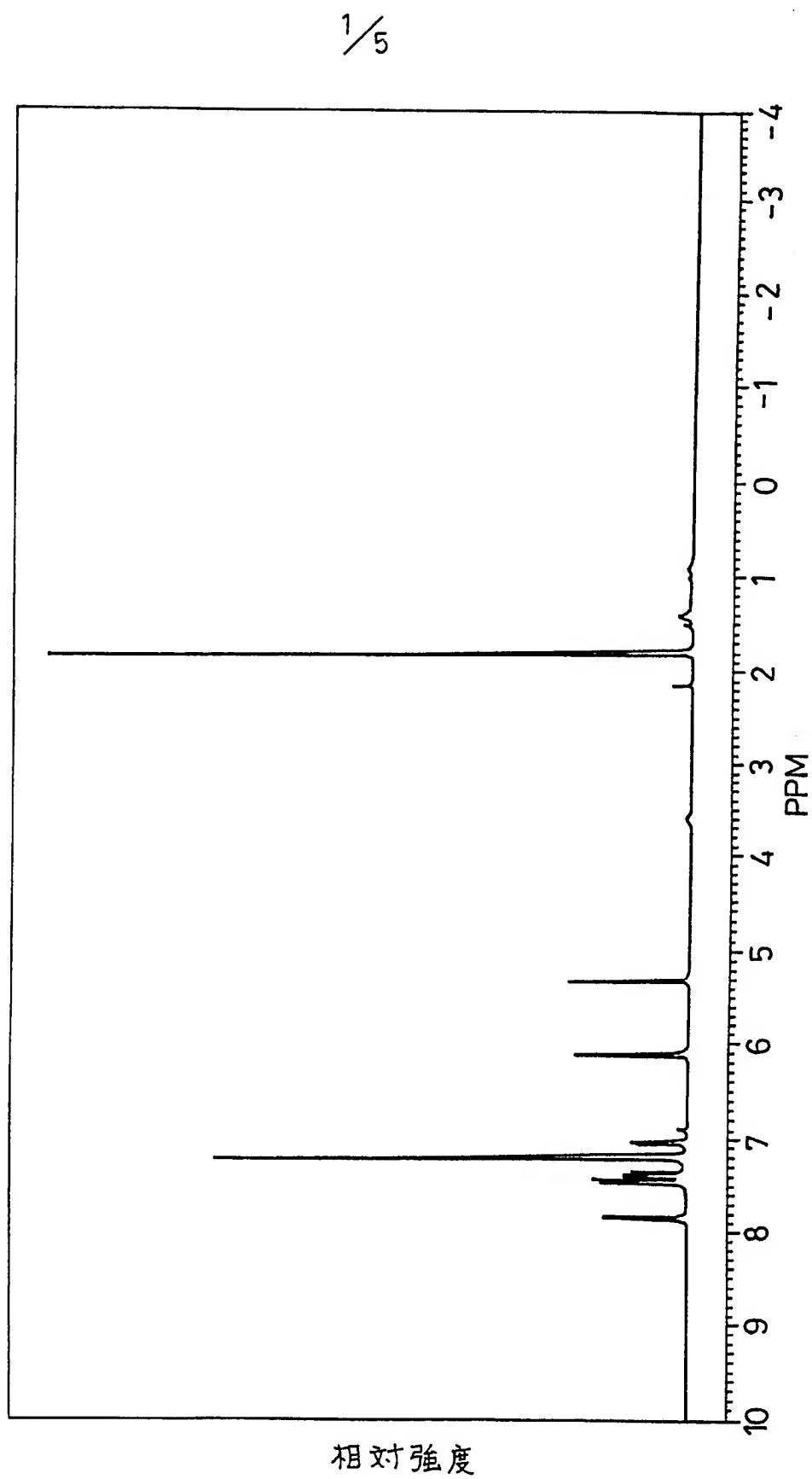
- 5 12. ハロゲン化メタロセン化合物が式 (II) で表され、かつ A' と B' とが互いに異なっている非対称な配位子であって、かつ重合を内部オレフィンの存在下に行う請求の範囲 2 に記載の方法。

- 10 13. ハロゲン化メタロセン化合物を有機金属化合物で処理した反応物と、安定アニオンとなる化合物とを、有機金属化合物で処理した担体上に担持していることを特徴とする固体のオレフィンの重合触媒。

- 15 14. 請求の範囲 13 に記載の重合触媒を用い、有機金属化合物の存在下あるいは不存在下に重合させることを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

- 15 15. ハロゲン化メタロセン化合物を炭化水素化合物溶媒中に有機アルミニウム化合物と混合した溶液として保存するハロゲン化メタロセン化合物溶液の保存方法。

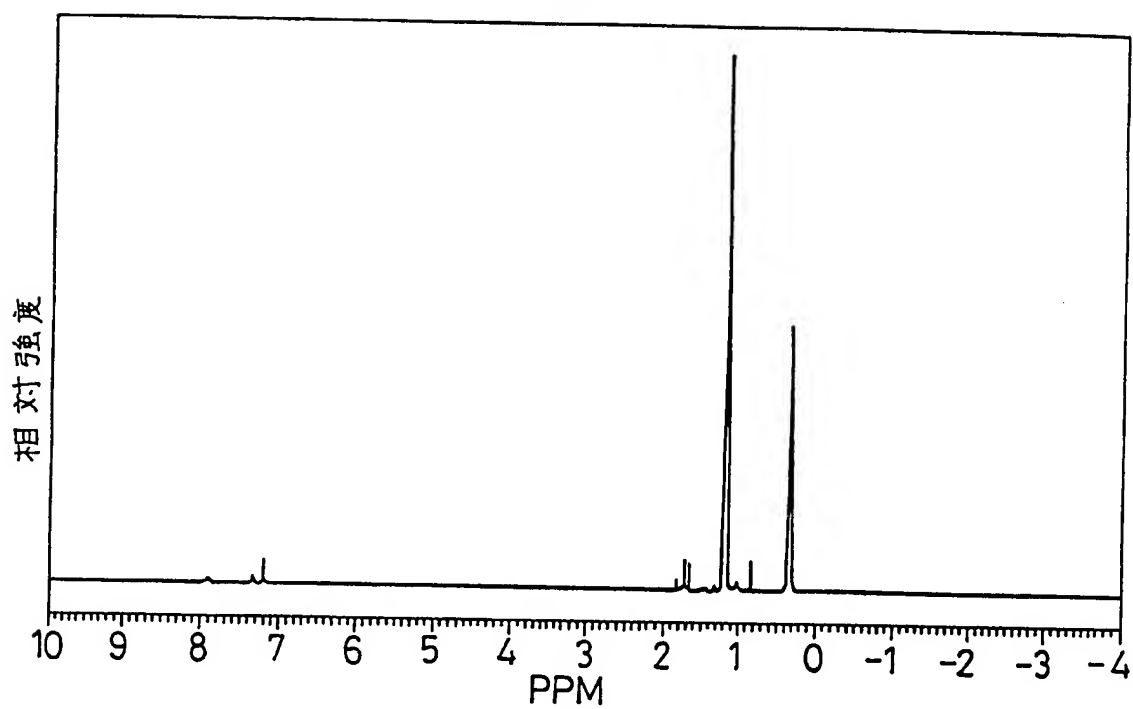
第 1 図



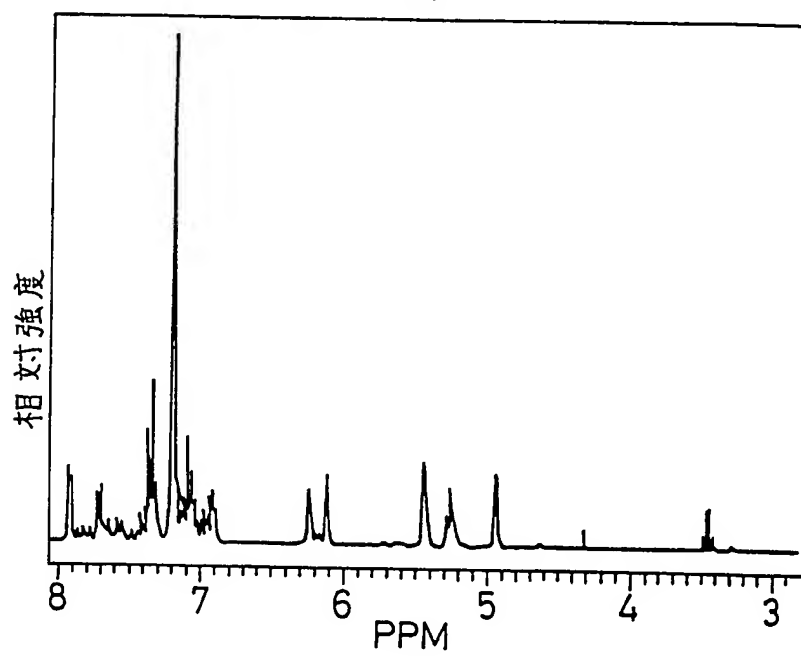
$\frac{2}{5}$

第 2 図

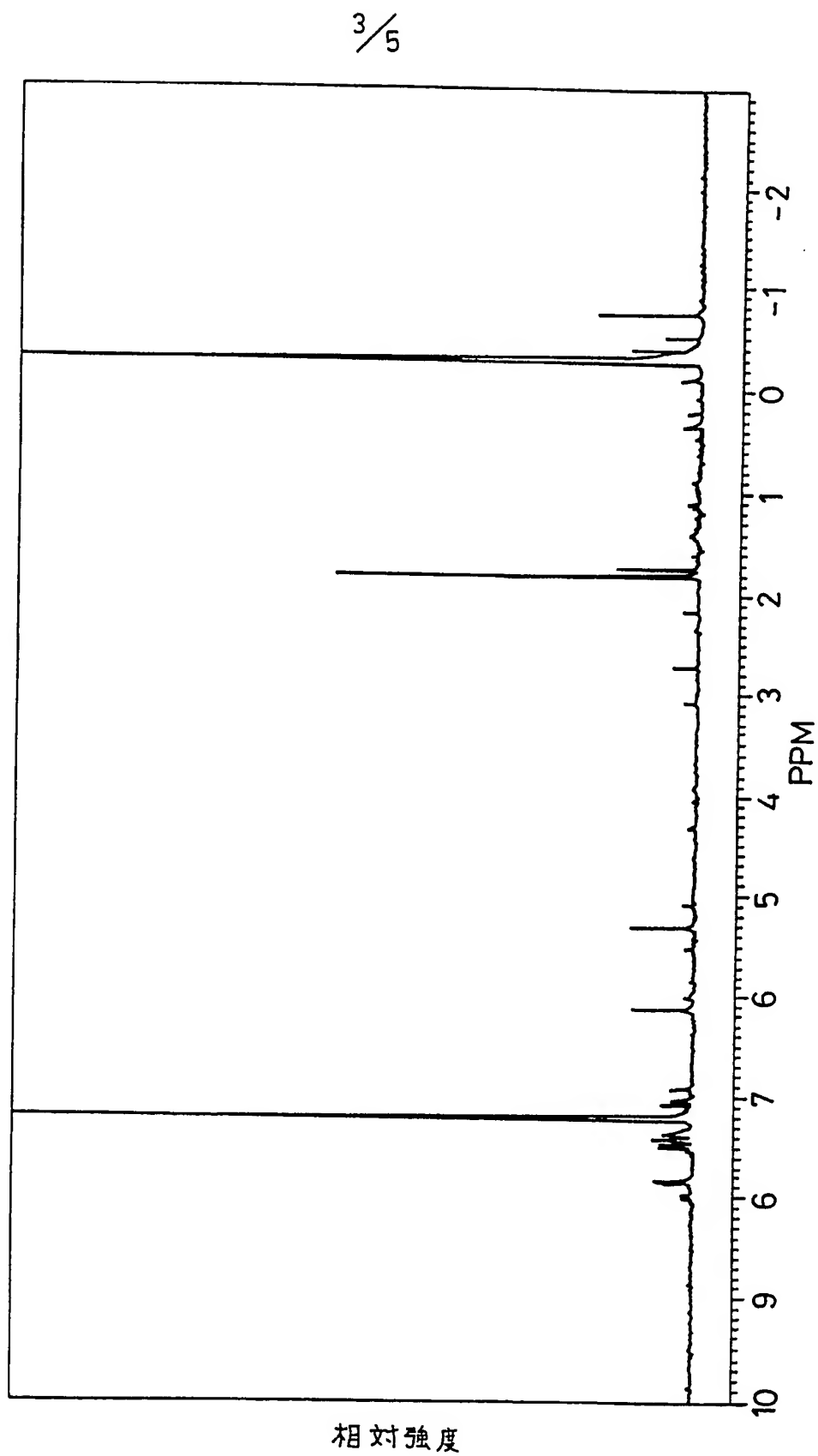
(a)



(b)

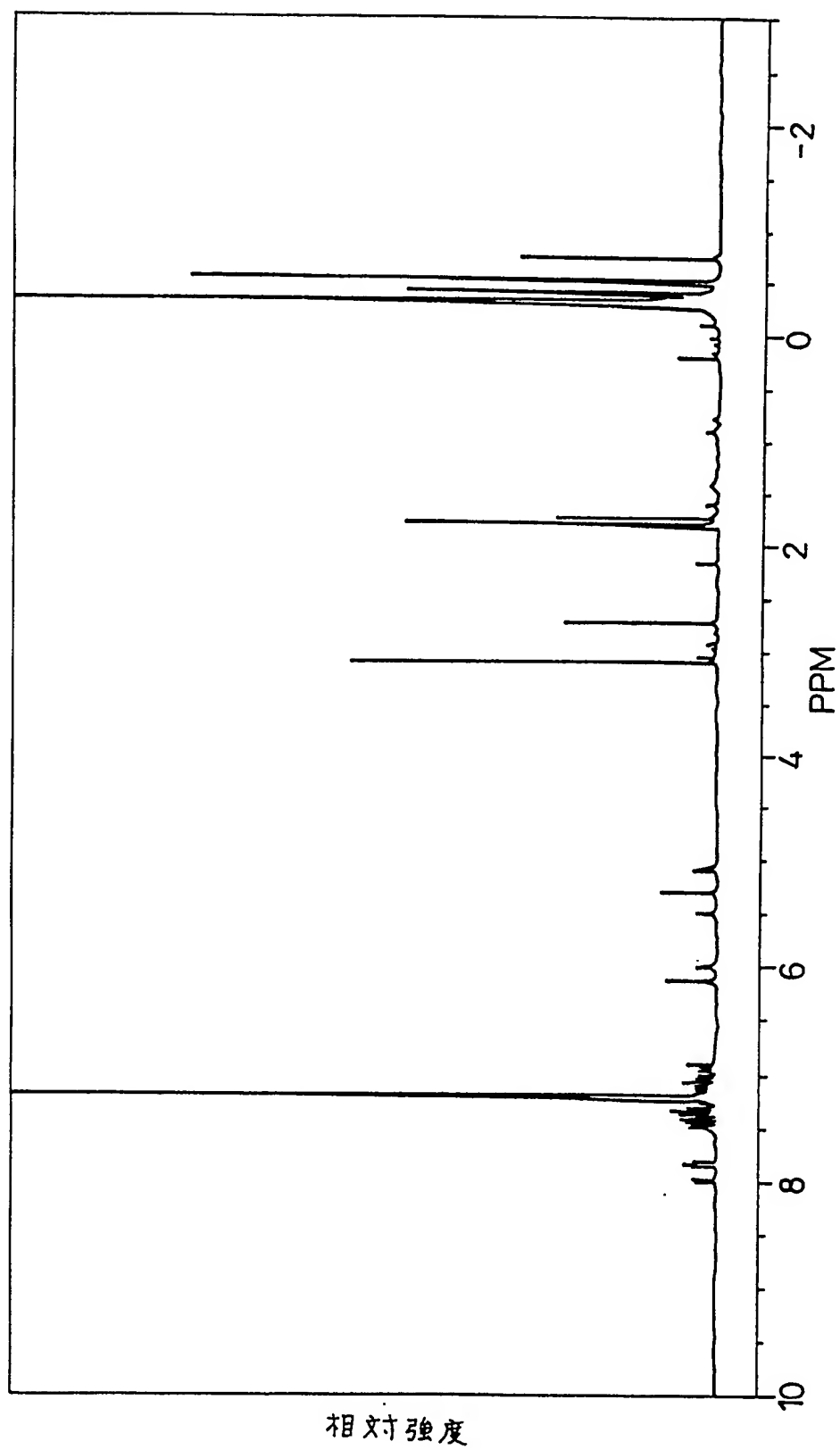


第 3 図

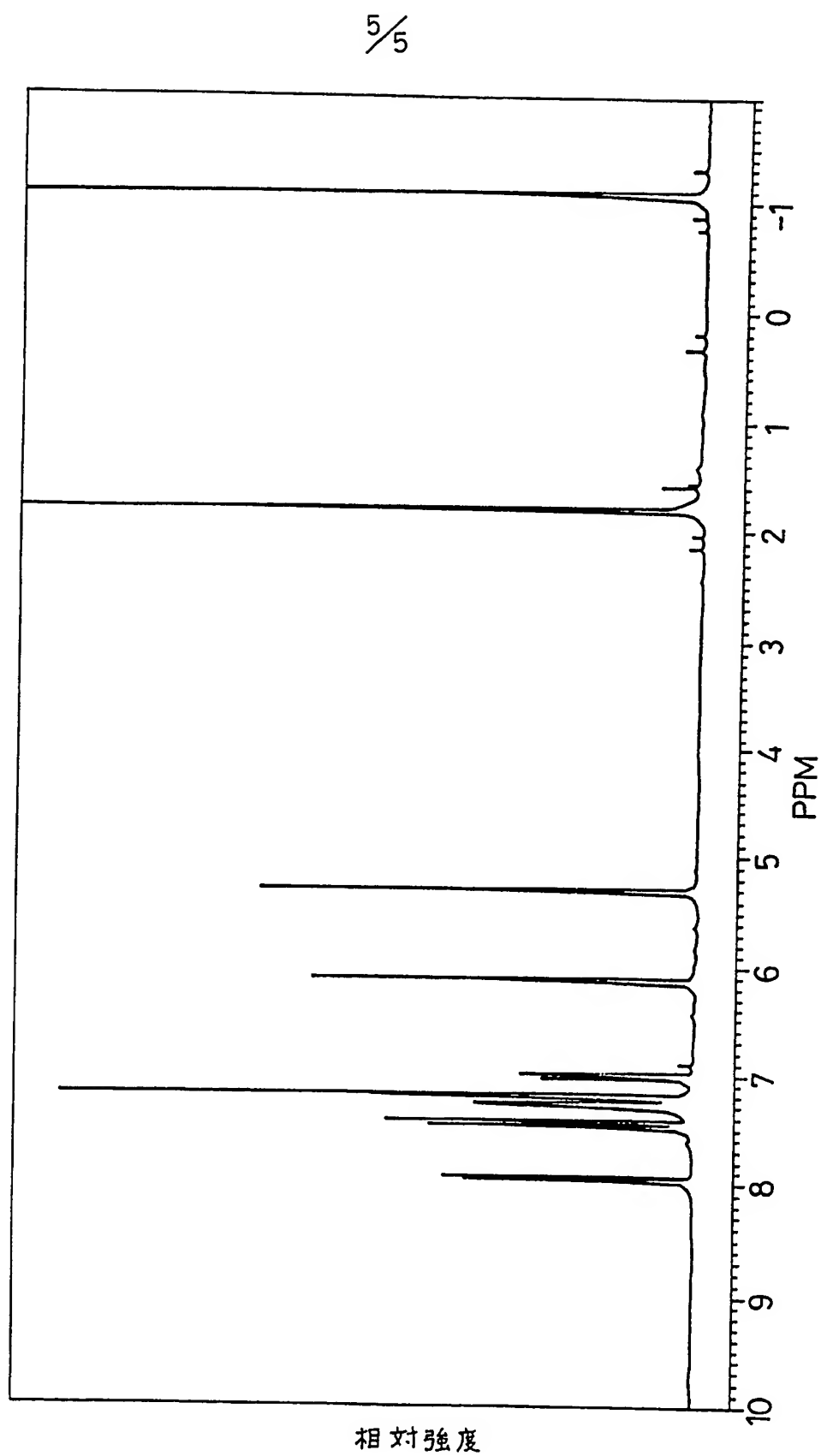


$\frac{4}{5}$

第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP91/00983

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ¹ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace;">Int. Cl.⁵ C08F10/00, 4/646, 4/647</div>														
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: small;">Minimum Documentation Searched ²</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; text-align: left; padding: 2px;">Classification System</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C08F10/00-10/04, 4/64-4/649, 210/00-210/18</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ³</div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	C08F10/00-10/04, 4/64-4/649, 210/00-210/18								
Classification System	Classification Symbols													
IPC	C08F10/00-10/04, 4/64-4/649, 210/00-210/18													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left; padding: 2px;">Category ⁵</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; text-align: left; padding: 2px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-130314 (Hoechst AG), June 18, 1986 (18. 06. 86), Claim & DE, A, 3443087 & EP, A, 185918 & AU, A, 8550436 & ZA, A, 8508990 & ES, A, 8605542 & US, A, 4769510 & CA, A, 1264399</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-7, 11-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 1-301704 (Chisso Corp., Rikagaku Kenkyusho), December 5, 1989 (05. 12. 89), Claim & EP, A, 316155 & AU, A, 8824765 & JP, A, 1-319489 & CN, A, 1034729 & US, A, 4931417</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 1-502036 (Exxon Chemical Patents Inc.), July 13, 1989 (13. 07. 89), Claim & EP, A, 277004 & WO, A1, 88/5793 & AU, A, 12452 & NO, A, 8804210 & DK, A, 8805488 & PT, A, 86672 & FI, A, 8804487 & HU, A, T51305</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-14</td> </tr> </table>			Category ⁵	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, A, 61-130314 (Hoechst AG), June 18, 1986 (18. 06. 86), Claim & DE, A, 3443087 & EP, A, 185918 & AU, A, 8550436 & ZA, A, 8508990 & ES, A, 8605542 & US, A, 4769510 & CA, A, 1264399	1-7, 11-14	A	JP, A, 1-301704 (Chisso Corp., Rikagaku Kenkyusho), December 5, 1989 (05. 12. 89), Claim & EP, A, 316155 & AU, A, 8824765 & JP, A, 1-319489 & CN, A, 1034729 & US, A, 4931417	1-14	A	JP, A, 1-502036 (Exxon Chemical Patents Inc.), July 13, 1989 (13. 07. 89), Claim & EP, A, 277004 & WO, A1, 88/5793 & AU, A, 12452 & NO, A, 8804210 & DK, A, 8805488 & PT, A, 86672 & FI, A, 8804487 & HU, A, T51305	1-14
Category ⁵	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³												
A	JP, A, 61-130314 (Hoechst AG), June 18, 1986 (18. 06. 86), Claim & DE, A, 3443087 & EP, A, 185918 & AU, A, 8550436 & ZA, A, 8508990 & ES, A, 8605542 & US, A, 4769510 & CA, A, 1264399	1-7, 11-14												
A	JP, A, 1-301704 (Chisso Corp., Rikagaku Kenkyusho), December 5, 1989 (05. 12. 89), Claim & EP, A, 316155 & AU, A, 8824765 & JP, A, 1-319489 & CN, A, 1034729 & US, A, 4931417	1-14												
A	JP, A, 1-502036 (Exxon Chemical Patents Inc.), July 13, 1989 (13. 07. 89), Claim & EP, A, 277004 & WO, A1, 88/5793 & AU, A, 12452 & NO, A, 8804210 & DK, A, 8805488 & PT, A, 86672 & FI, A, 8804487 & HU, A, T51305	1-14												
<div style="font-size: x-small;"> ¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵ <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> </div>														
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="font-family: monospace;">October 14, 1991 (14. 10. 91)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="font-family: monospace;">November 5, 1991 (05. 11. 91)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="font-family: monospace;">Japanese Patent Office</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="font-family: monospace;">October 14, 1991 (14. 10. 91)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="font-family: monospace;">November 5, 1991 (05. 11. 91)</div>	International Searching Authority <div style="font-family: monospace;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="font-family: monospace;">October 14, 1991 (14. 10. 91)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="font-family: monospace;">November 5, 1991 (05. 11. 91)</div>													
International Searching Authority <div style="font-family: monospace;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer													

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A

JP, A, 1-501950 (Exxon Chemical Patents Inc.),
 July 6, 1989 (06. 07. 89),
 Claim & EP, A, 277003 & WO, A1, 88/5792
 & AU, A, 8812945 & NO, A, 8804295
 & DK, 8805489 & PT, A, 86671
 & FI, A, 8804486 & HU, A, T52791

1-14

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 8.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP91/00983

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ C08F10/00, 4/646, 4/647		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPO	C08F10/00-10/04, 4/64-4/649, 210/00-210/18	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-130314 (ヘキスト・アクチェン・ゲゼルシャフト), 18. 6月. 1986 (18. 06. 86), 特許請求の範囲, &DE, A, 3443087 &EP, A, 185918 &AU, A, 8550436 &ZA, A, 8508990 &ES, A, 8605542 &US, A, 4769510 &CA, A, 1264399	1-7, 11-14
A	JP, A, 1-301704 (チッソ株式会社, 理化学研究所), 5. 12月. 1989 (05. 12. 89), 特許請求の範囲, &EP, A, 316155 &AU, A, 8824765 &JP, A, 1-319489 &ON, A, 1034729 &US, A, 4931417	1-14
A	JP, A, 1-502036	1-14
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	14. 10. 91	国際調査報告の発送日 05.11.91
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 高 梨 操
		4 J 9 0 5 3

第2ページから続く情報

(欄の続き)

(エクソン・ケミカル・パテント・インク),
13. 7月. 1989 (13. 07. 89), 特許請求の範囲,
&EP, A, 277004 &WO, A1, 88/5793
&AU, A, 12452 &NO, A, 8804210
&DK, A, 8805488 &PT, A, 86672
&FI, A, 8804487 &HU, A, T51305

A JP, A, 1-501950

(エクソン・ケミカル・パテント・インク),
6. 7月. 1989 (06. 07. 89), 特許請求の範囲,

1-14

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)

引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
----------------------------------	----------

&EP, A, 277003&WO, A1, 88/5792	
&AU, A, 8812945&NO, A, 8804295	
&DK, 8805489&PT, A, 86671	
&FI, A, 8804486&HU, A, T52791	

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"		Priorities and Applications	
CC DocNum	KD PubDate	CC AppNum	KD AppDate
☐ CA 2066247	AA 19920125	CA 2066247	A 19910724
		JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
☐ DE 69130320	C0 19981112	DE 69130320	A 19910724
		JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		WO 9100983	W 19910724
		DE 69130320	A 19910724
		JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221

□ DE 69130320	T2 19990408	JP 47851	A	19910313
		JP 47984	A	19910313
		JP 193904	A	19900724
		JP 202455	A	19900801
		JP 222582	A	19900827
		JP 262985	A	19901002
		JP 303791	A	19901113
		JP 303792	A	19901113
		WO 9100983	W	19910724
□ DE 69133041	C0 20020718	DE 69133041	A	19910724
		JP 17371	A	19910208
		JP 18531	A	19910212
		JP 19792	A	19910213
		JP 19793	A	19910213
		JP 193904	A	19900724
		JP 202455	A	19900801
		JP 222582	A	19900827
		JP 262985	A	19901002
		JP 303791	A	19901113
		JP 303792	A	19901113
□ DE 69133041	T2 20021107	DE 69133041	A	19910724
		JP 17371	A	19910208
		JP 18531	A	19910212
		JP 19792	A	19910213
		JP 19793	A	19910213
		JP 193904	A	19900724
		JP 202455	A	19900801
		JP 222582	A	19900827
		JP 262985	A	19901002
		JP 303791	A	19901113
		JP 303792	A	19901113
□ EP 500944	A1 19920902	EP 91913096	A	19910724
		JP 17371	A	19910208
		JP 18531	A	19910212
		JP 19792	A	19910213
		JP 19793	A	19910213
		JP 27058	A	19910221
		JP 47851	A	19910313
		JP 47984	A	19910313
		JP 193904	A	19900724
		JP 202455	A	19900801

		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		WO 9100983	W 19910724
□ EP 500944	B1 19981007	EP 91913096	A 19910724
		JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		WO 9100983	W 19910724
□ EP 500944	A4 19930217	EP 91913096	A 19910724
		JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		WO 9100983	W 19910724

<input type="checkbox"/> EP 841349 A2 19980513	EP 91913096 A3 19910724 EP 98102883 A 19910724 JP 17371 A 19910208 JP 18531 A 19910212 JP 19792 A 19910213 JP 19793 A 19910213 JP 27058 A 19910221 JP 47851 A 19910313 JP 47984 A 19910313 JP 193904 A 19900724 JP 202455 A 19900801 JP 222582 A 19900827 JP 262985 A 19901002 JP 303791 A 19901113 JP 303792 A 19901113
<input type="checkbox"/> EP 841349 A3 19980722	EP 91913096 A3 19910724 EP 98102883 A 19910724 JP 17371 A 19910208 JP 18531 A 19910212 JP 19792 A 19910213 JP 19793 A 19910213 JP 27058 A 19910221 JP 47851 A 19910313 JP 47984 A 19910313 JP 193904 A 19900724 JP 202455 A 19900801 JP 222582 A 19900827 JP 262985 A 19901002 JP 303791 A 19901113 JP 303792 A 19901113
<input type="checkbox"/> EP 841349 B1 20020612	EP 91913096 A3 19910724 EP 98102883 A 19910724 JP 17371 A 19910208 JP 18531 A 19910212 JP 19792 A 19910213 JP 19793 A 19910213 JP 27058 A 19910221 JP 47851 A 19910313 JP 47984 A 19910313 JP 193904 A 19900724 JP 202455 A 19900801

		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
□ JP 3115595	B2 20001211	JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		JP 512376	A 19910724
		WO 9100983	W 19910724
□ JP 4258605	A2 19920914	JP 18531	XX 19910212
		JP 219455	A 19910830
□ JP 4258610	A2 19920914	JP 19793	XX 19910213
		JP 234414	A 19910913
□ KR 9409020	B1 19940929	JP 17371	A 19910208
		JP 18531	A 19910212
		JP 19792	A 19910213
		JP 19793	A 19910213
		JP 27058	A 19910221
		JP 47851	A 19910313
		JP 47984	A 19910313
		JP 193904	A 19900724
		JP 202455	A 19900801
		JP 222582	A 19900827
		JP 262985	A 19901002
		JP 303791	A 19901113
		JP 303792	A 19901113
		KR 9270651	A 19920320
		WO 9100983	A 19910724

<input type="checkbox"/> US 6121394 A 20000919	JP 17371 A 19910208 JP 18531 A 19910212 JP 19792 A 19910213 JP 19793 A 19910213 JP 27058 A 19910221 JP 47851 A 19910313 JP 47984 A 19910313 JP 193904 A 19900724 JP 202455 A 19900801 JP 222582 A 19900827 JP 262985 A 19901002 JP 303791 A 19901113 JP 303792 A 19901113 US 156935 B1 19931123 US 450735 A 19950525 US 450735 A 19950525 US 842141 B1 19920323 WO 9100983 A 19910724
<input type="checkbox"/> WO 9201723 A1 19920206	JP 17371 A 19910208 JP 18531 A 19910212 JP 19792 A 19910213 JP 19793 A 19910213 JP 27058 A 19910221 JP 47851 A 19910313 JP 47984 A 19910313 JP 193904 A 19900724 JP 202455 A 19900801 JP 222582 A 19900827 JP 262985 A 19901002 JP 303791 A 19901113 JP 303792 A 19901113 WO 9100983 A 19910724
17 Publications found.	
Add Selected Documents to Order	Display the Extended Patent Family